



**Liliana dos Santos
Ferreira**

**Caracterização de lamas de ETA's para aplicação na
indústria cerâmica**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Minerais e Rochas Industriais, realizada sob a orientação científica do Dr. Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e do Dr. Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Prof. Doutor Manuel João Senos Matias
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Iuliu Bobos Radu
Professor Associado com Agregação da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Prof. Doutor João António Labrincha Batista
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que, de uma forma ou de outra, possibilitaram a razão deste trabalho.

Agradeço em especial aos meus orientadores, Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha e Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, pelo apoio, disponibilidade e orientação.

Ao Professor Doutor João António Labrincha pelo acompanhamento incondicional, orientação e disponibilidade ao longo de quase todo trabalho.

À Mestre Denise Terroso, técnica do Departamento de Geociências, pelo apoio na realização de ensaios laboratoriais.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Jorge Corker, Maria da Conceição Braga Costa e Célia Miranda, pelo total apoio na realização dos ensaios cerâmicos.

À empresa Águas do Douro e Paiva, S.A. pela oportunidade de realização deste trabalho, em especial ao Dr. João Vilaça, à Eng.^a Ana Cardoso e ao Eng.^o Eduardo Gaspar.

À minha família, em particular aos meus padrinhos e às minhas primas Sandra e Cristiana, por me abrirem as portas de casa.

Aos meus primos Tiago e Patrícia, pelo apoio informático.

Ao meu namorado, Cristiano, que sempre me acompanhou e me apoiou em todos os momentos.

E claro, aos meus pais, que sempre me incentivaram, apoiaram e acreditaram.

palavras-chave

Resíduos, lamas, Estações de tratamento de água, valorização, cerâmica

resumo

As estações de tratamento de água (ETA's) produzem uma quantidade significativa de lamas, cuja responsabilidade do destino final é, de acordo com a lei, do produtor. A empresa Águas do Douro e Paiva, S.A., responsável pela captação, tratamento e distribuição de água, em alta, aos municípios da área Sul do grande Porto, possui quatro ETA's que produzem lamas em quantidades completamente distintas, totalizando cerca de 145 toneladas/mês. Actualmente, as lamas produzidas na maior unidade de tratamento de água da empresa, já são valorizadas por uma empresa do sector cerâmico, sendo incorporadas nas matérias-primas para a produção de tijolo. No entanto, as restantes lamas são encaminhadas para aterros de resíduos sólidos urbanos.

Do ponto de vista ambiental e no sentido de tornar possível que a empresa adopte uma estratégia de gestão de lamas correcta em todas as unidades de tratamento de água, este trabalho procura perspectivar a possibilidade de incorporação das lamas em pastas cerâmicas, em particular as que se destinam à cerâmica de barro vermelho. Para tal, procedeu-se à caracterização dos resíduos, considerando os aspectos, químicos, mineralógicos, granulométricos e térmicos. Posteriormente preparam-se composições cerâmicas, com recurso a uma argila vermelha comum e a diferentes teores em lamas, definidos de acordo com a capacidade produtiva das ETA's da empresa, de modo a avaliar os parâmetros funcionais relevantes após secagem e cozedura (retracção verde-seco e seco-cozido, resistência mecânica e absorção de água).

Em geral, a incorporação das lamas à pasta cerâmica piora ligeiramente as propriedades avaliadas. No entanto, esta incorporação, em qualquer um dos casos testados é tecnicamente viável, uma vez que os parâmetros avaliados ainda permanecem dentro dos limites aceitáveis para a produção de cerâmica estrutural, em particular o tijolo.

keywords

Waste, sludge, water treatment plant, valorization, ceramic

abstract

According to the Portuguese law, water treatment plants are not only responsible for the significant amount of sludge they produce, but also for its final destination. The company Águas do Douro e Paiva, SA, whose responsibility is to capture, treat and distribute water to the population living in the south area of Porto city, owns four water treatment plants, which produce an average of 145 tones of sludge per month. Currently, the sludge produced in the largest water treatment plant of the company is recycled and used as a raw material to make brick by a factory related with the ceramics industry. Nevertheless, the remaining sludge is sent to the local landfills of solid waste.

In order to preserve the environmental balance as well to adopt an unanimous strategy as far as the management of sludge is concerned, this work will try to show that there is real possibility of incorporating sludge in ceramic paste so as to produce red clay. In that sense it was done the characterization of different types of waste, considering several aspects, such as: chemical pastes using common red clay and different levels of mud, defined according to the productive capacity of the water treatment plants, made it possible after drying and firing, to analyze and evaluate the relevant functional parameters.

In general terms, the incorporation of sludge into ceramics paste made its evaluated properties get worse. However, this incorporation was proved to be technically possible in any of the tested situations, because the evaluated parameters remained within the acceptable limits considered in the production of structural ceramics, particularly the brick.

ÍNDICE

	Página
Júri	III
Agradecimentos	IV
Resumo	V
Abstract	VI
1. Introdução	1
1.1. Gestão de resíduos - valorização de resíduos pela indústria cerâmica ..	1
1.2. Processos de produção dos resíduos em estudo	3
1.2.1. Processo de tratamento de água na ETA de Lever	6
1.2.2. Processo de tratamento de água na ETA de Castelo de Paiva ...	8
1.2.3. Processo de tratamento de água na ETA do Ferreira	10
1.2.4. Processo de tratamento de água na ETA do Ferro	12
1.3. Quantidade de lamas produzidas e gestão actual das lamas	14
2. Métodos e técnicas analíticas	15
2.1. Procedimento experimental para a caracterização das lamas	15
2.1.1. Análise granulométrica	16
2.1.2. Análise química	17
2.1.3. Análise mineralógica	18
2.1.4. Plasticidade	19
2.1.5. Análises térmica-diferencial e gravimétrica	23
2.2. Procedimento experimental – Ensaio cerâmicos	24
2.2.1. Formulação de composições com resíduo	25
2.2.2. Plasticidade	26
2.2.3. Preparação das pastas	26
2.2.4. Conformação.....	27
2.2.5. Secagem	28
2.2.6. Cozedura	28
2.2.7. Retracção verde-seco e seco-cozido	29
2.2.8. Resistência mecânica	30
2.2.9. Absorção de água	31
2.2.10. Teste de estabilidade em emersão	32
3. Análise e discussão dos resultados	34
3.1. Resultados da caracterização das lamas	34
3.1.1. Teor de humidade	34
3.1.2. Análise granulométrica	34
3.1.3. Análise química	36
3.1.4. Análise mineralógica	38
3.1.5. Plasticidade	44

3.1.5.1. Plasticidade – argila I	44
3.1.5.2. Plasticidade – argila II	47
3.1.5.3. Plasticidade – argila III	50
3.1.6. Análise térmica-diferencial e gravimétrica	52
3.1.7. Síntese	60
3.2.Resultados – Ensaaios cerâmicos	62
3.2.1. Plasticidade	62
3.2.2. Conformação	64
3.2.3. Retracção verde-seco e seco-cozido	65
3.2.4. Resistência mecânica à flexão	67
3.2.5. Absorção de água	68
3.2.6. Coração negro	70
3.2.7. Teste de estabilidade em emersão	71
3.2.8. Síntese	71
4. Conclusões	75
Bibliografia	77

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 – Localização das estações de tratamento de água da AdDP.....	4
Figura 1.2 – Vista geral da ETA de Lever	4
Figura 1.3 – Vista geral da ETA de Castelo de Paiva	5
Figura 1.4 – Vista geral da ETA do Ferreira	5
Figura 1.5 – Vista geral da ETA do Ferro	6
Figura 1.6 – Diagrama do processo de produção na ETA de Lever	7
Figura 1.7 – Produção de lamas na ETA de Lever – tanque de espessamento ...	8
Figura 1.8 – Diagrama do processo de produção na ETA de Castelo de Paiva .	9
Figura 1.9 – Produção de lamas na ETA de Paiva – centrífuga	9
Figura 1.10 – Diagrama do processo de produção na ETA do Ferreira	11
Figura 1.11 – Produção de lamas na ETA do Ferreira – tanque de espessamento	11
Figura 1.12 – Diagrama do processo de produção da ETA do Ferro	13
Figura 1.13 – Produção de lamas na ETA do Ferro – prensa	13
Figura 2.1 – Diagrama do procedimento experimental utilizado na caracterização dos resíduos	15
Figura 2.2 – Diagrama explicativo dos limites de consistência	20
Figura 2.3 – Carta de plasticidade – Diagrama de plasticidade com os domínios de Gippini relativos à aptidão à extrusão de matérias- primas	21
Figura 2.4 – Diagrama do procedimento experimental utilizado nos ensaios cerâmicos	24
Figura 3.1 – Análise granulométrica das lamas – curvas granulométricas	35

Figura 3.2 – Difractograma referente à lama de Lever	39
Figura 3.3 – Difractograma referente à lama de Paiva	40
Figura 3.4 – Difractograma referente à lama do Ferreira	41
Figura 3.5 – Difractograma referente à lama do Ferro	42
Figura 3.6 – Variação do limite de liquidez das composições formuladas com a argila I	46
Figura 3.7 – Variação do limite de plasticidade das composições formuladas com a argila I	46
Figura 3.8 – Variação do índice de plasticidade das composições formuladas com a argila I	47
Figura 3.9 – Variação do limite de liquidez das composições formuladas com a argila II	49
Figura 3.10 – Variação do limite de plasticidade das composições formuladas com a argila II	49
Figura 3.11 – Variação do índice de plasticidade das composições formuladas com a argila II	50
Figura 3.12 – Variação do limite de liquidez das composições formuladas com a argila III	52
Figura 3.13 – Variação do limite de plasticidade das composições formuladas com a argila III	52
Figura 3.14 – Variação do índice de plasticidade das composições formuladas com a argila III	53
Figura 3.15 – Curva termodiferencial relativa à amostra da argila I	54
Figura 3.16 – Curva termogravimétrica relativa à amostra da argila I	54
Figura 3.17 – Curva termodiferencial relativa à amostra de lama de Lever	55
Figura 3.18 – Curva termogravimétrica relativa à amostra de lama de Lever ...	55
Figura 3.19 – Curva termodiferencial relativa à amostra de lama de Paiva	56
Figura 3.20 – Curva termogravimétrica relativa à amostra de lama de Paiva ...	57
Figura 3.21 – Curva termodiferencial relativa à amostra de lama do Ferreira ...	58

Figura 3.22 – Curva termogravimétrica relativa à amostra de lama do Ferreira.	58
Figura 3.23 – Curva termodiferencial relativa à amostra de lama do Ferro	59
Figura 3.24 – Curva termogravimétrica relativa à amostra de lama do Ferro	59
Figura 3.25 – Variação dos limites de consistência das composições em estudo	63
Figura 3.26 – Carta de plasticidade – apetência à extrusão das composições em estudo	63
Figura 3.27 – Gráfico comparativo dos valores de retracções verde-seco e seco-cozido das pastas em estudo	65
Figura 3.28 – Gráfico comparativo da perda de peso verificada entre os provetes cozidos a 850° C	66
Figura 3.29 – Gráfico comparativo da resistência mecânica à flexão após seçagem e cozedura	67
Figura 3.30 – Gráfico comparativo da absorção de água após cozedura	69
Figura 3.31 – Gráfico comparativo da humidade de extrusão, retracção verde-seco e resistência mecânica à flexão para os provetes secos	72
Figura 3.32 – Gráfico comparativo da retracção seco-cozido, absorção de água e resistência mecânica para os provetes cozidos	73

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1.1 – Quantidades de lamaz produzidas nas ETA's da AdDP	14
Tabela 2.1 – Composições cerâmicas estudadas	25
Tabela 3.1 – Teor de humidade das lamaz	34
Tabela 3.2 – Análise granulométrica das lamaz	35
Tabela 3.3 – Análise química das lamaz por fluorescência de raios-X	36
Tabela 3.4 – Análise química das lamaz por espectrometria de absorção atômica	37
Tabela 3.5 – Análise mineralógica das lamaz e respectiva quantificação	43
Tabela 3.6 – Valores de plasticidade das composições formuladas com a argila I e as diferentes lamaz	45
Tabela 3.7 – Valores de plasticidade das composições formuladas com a argila II e as diferentes lamaz	48
Tabela 3.8 – Valores de plasticidade das composições formuladas com a argila III e as diferentes lamaz	51
Tabela 3.9 – Estudo de viabilidade de incorporação das lamaz em argilas cerâmicas, de acordo com as suas características	61
Tabela 3.10 – Plasticidade das composições em estudo	62
Tabela 3.11 – Humidade de extrusão das pastas em estudo	64
Tabela 3.12 – Valores de retracção verde-seco e seco cozido	65
Tabela 3.13 – Perda de peso verificada nos provetes cozidos a 850° C	66
Tabela 3.14 – Resistência mecânica à flexão após secagem e cozedura	67
Tabela 3.15 – Valores de absorção de água após cozedura	69
Tabela 3.16 – Percentagem de ocorrência de coração negro nos provetes cozidos	70

Tabela 3.17 – Síntese dos resultados dos ensaios cerâmicos – secagem	72
Tabela 3.18 – Síntese dos resultados dos ensaios cerâmicos – cozedura	73

1. INTRODUÇÃO

1.1. Gestão de resíduos - valorização de resíduos pela indústria cerâmica

Nas últimas décadas, têm-se verificado alterações significativas no mundo e na vida dos seus habitantes. O aparecimento de novas tecnologias, o aumento do número de indústrias, o crescimento populacional e a diversificação do consumo de bens e serviços, levou a um aumento significativo na produção de resíduos. Devido à escassez de áreas para deposição de resíduos, aos elevados custos de gestão e aos problemas de contaminação ambiental, os resíduos são actualmente um problema de difícil resolução. Assim, nos últimos anos as preocupações ambientais assumiram um papel fundamental na vida de muitos cidadãos, sendo um tema prioritário na maioria dos países desenvolvidos.

A gestão de resíduos está regulamentada, em cada País da Comunidade Europeia, por legislação própria. Em Portugal, é o Decreto-Lei nº 178/2006 de 5 de Setembro de 2006 que actualmente regula a gestão de resíduos. Este decreto define que a gestão de qualquer resíduo é da responsabilidade do produtor e deve obedecer ao princípio da hierarquia das operações de gestão de resíduos:

1. Prevenção e/ou redução
2. Reutilização e/ou reciclagem e/ou valorização
3. Eliminação

Neste contexto, privilegia-se a reutilização, a reciclagem e a valorização, visto que na maioria das indústrias torna-se difícil a prevenção ou a redução de resíduos. A reutilização, a reciclagem e a valorização de resíduos, além de serem operações ambientalmente correctas face à operação de eliminação, apresentam várias vantagens, nomeadamente a redução de áreas de deposição de resíduos, a diminuição do consumo de matérias-primas e a redução dos custos de eliminação, visto que estas operações de gestão de resíduos são normalmente mais económicas do que a eliminação.

A metodologia de estudo para a valorização de um resíduo varia de acordo com as características do resíduo e com os requisitos necessários para as diferentes aplicações. A selecção de alternativas de valorização compreende a comparação das características físico-químicas dos resíduos com os requisitos necessários para as várias aplicações, seguida da selecção das alternativas mais viáveis em termos de desempenho técnico,

impacte ambiental e viabilidade de mercado. As melhores alternativas são aquelas em que o resíduo pode ser utilizado directamente (sem recorrer a nenhum tratamento ou beneficiação), que diminuam os custos inerentes ao transporte do resíduo e que resultam num novo produto com vantagens competitivas sobre os existentes no mercado.

As indústrias fortemente consumidoras de matérias-primas, tal como a indústria cimenteira e a indústria cerâmica (em particular tijolos, telhas, e argila expandida) são, por isso, potenciais tomadores de resíduos industriais. A indústria cerâmica, nomeadamente a cerâmica estrutural (tijolo, telha e abobadilha), é uma das que mais se destaca na reciclagem de resíduos industriais, pois além de consumir um elevado volume de matérias-primas, os seus produtos não têm especificações muito exigentes.

O presente trabalho tem como objectivo caracterizar lamas distintas produzidas em estações de tratamento de águas (ETA's) e avaliar a sua possibilidade de valorização pela indústria cerâmica, nomeadamente pela cerâmica estrutural.

Boaventura (2004) considera a indústria cerâmica uma solução plausível para a valorização de lamas produzidas em ETA's, apoiado nas seguintes evidências:

- A parcela inorgânica das lamas compõe-se fundamentalmente de óxidos de alumínio, silício e ferro, que são também os maiores constituintes das pastas cerâmicas geralmente utilizadas;
- O resíduo tem granulometria média da mesma ordem de grandeza que os materiais das pastas cerâmicas, particularmente as de cerâmica de construção;
- O facto das lamas terem elevado teor de humidade pode reduzir a adição de água à sua mistura com pastas cerâmicas;
- A combustão da matéria orgânica presente nas lamas pode proporcionar um complemento energético ao processo de cozedura, diminuindo as necessidades globais de combustível;
- Pelos vazios que resultam da combustão da matéria orgânica, o produto final pode apresentar melhores resultados em termos de propriedades térmicas e acústicas.

O processo de incorporação de lamas, produzidas em ETA's, em pastas cerâmicas, é uma solução de gestão de resíduos com impacto ambiental e económico. Do ponto de vista ambiental, é uma operação que permite escoar um grande volume de resíduos, produzidos diariamente, sem qualquer prejuízo para o meio ambiente. Do ponto de vista económico, é uma solução vantajosa quer para o produtor, por ser mais barata do que a eliminação, quer para as empresas cerâmicas, por poder conduzir a uma economia de matérias-primas.

1.2. Produção dos resíduos em estudo

A empresa Águas do Douro e Paiva, S.A. (AdDP), responsável pela captação, tratamento e distribuição de água, em alta, aos municípios da área Sul do grande Porto, tem como missão “garantir o fornecimento de água na quantidade necessária, com qualidade e a um custo socialmente aceitável, promover o desenvolvimento sócio-económico das populações e respeitar os valores ambientais”. Das várias infra-estruturas que a empresa possui, destacam-se as quatro estações de tratamento de água em estudo: a ETA de Lever, a ETA de Castelo de Paiva, a ETA do Ferreira e a ETA do Ferro.

A ETA de Lever, localizada em Lever, concelho de Vila Nova de Gaia, é a maior ETA da empresa, não só em termos de dimensões, mas também em termos de quantidade de água produzida. A ETA de Lever (Figura 1.2) é responsável pelo abastecimento de água a cerca de um milhão e meio de habitantes, o que corresponde a cerca de 85% da população abrangida por todo sistema da AdDP. As restantes ETA's fazem parte do subsistema Vale de Sousa e produzem quantidades de água muito inferiores comparativamente com a ETA de Lever. A ETA de Castelo de Paiva (Figura 1.3), localizada no concelho de Castelo de Paiva, abastece os municípios de Castelo de Paiva e Cinfães e tem uma capacidade de produção de cerca de 30.000 m³/dia. A ETA do Ferreira (Figura 1.4), localizada em Paços de Ferreira, abastece os municípios de Paços de Ferreira, Paredes e Penafiel e apresenta uma capacidade de produção de 4.500 m³/dia. A ETA do Ferro (Figura 1.5), localizada no concelho de Felgueiras, serve os municípios de Felgueiras e Lousada e tem uma capacidade de produção de 6.000 m³/dia.



Figura 1.1 – Localização das estações de tratamento de água da AdDP.



Figura 1.2 – Vista geral da ETA de Lever.

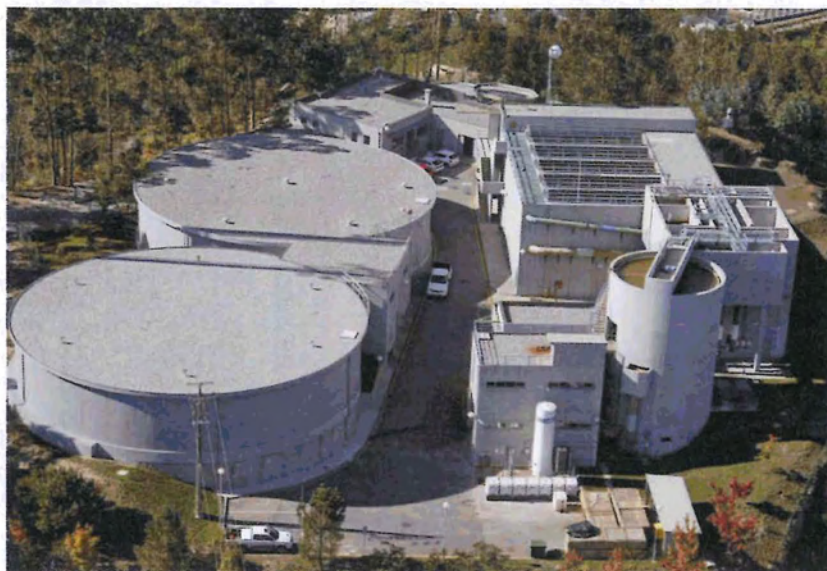


Figura 1.3 – Vista geral da ETA de Castelo de Paiva.



Figura 1.4 – Vista geral da ETA do Ferreira.



Figura 1.5 – Vista geral da ETA do Ferro.

1.2.1. Processo de tratamento de água na ETA de Lever

A água bruta é captada no Rio Douro quer à superfície, quer em profundidade. A água superficial é captada por grupos submersíveis que elevam a água para um reservatório, enquanto a água captada em profundidade é captada a montante e está sujeita a uma filtração natural. A figura 1.6 apresenta o diagrama de produção da ETA de Lever, para a água captada à superfície. Esta água é elevada para o reservatório de água bruta antes de ser encaminhada para os filtros de pré-tratamento. O pré-tratamento consiste na remoção de partículas em suspensão na água através de filtros de areia e antracite. A água bruta é submetida a um processo de pré-oxidação, que consiste na adição de ozono de modo a oxidar a matéria orgânica e a eliminar microrganismos e algas existentes na água. De seguida, é adicionado à água um coagulante (sulfato de alumínio) e, se necessário, um floculante (polielectrólito), de modo a promover a aglutinação das partículas dispersas na água (coagulação/floculação). Poderá ser adicionado carvão activado em pó visando a remoção de eventuais pesticidas e o melhoramento das características organolépticas da água, quando a qualidade da água bruta assim o exigir (adsorção). Após a coagulação/floculação, a água é encaminhada para o processo “CoCoDAFF” (Counter Current Dissolved Air Flotation and Filtration). Este processo inicia-se com uma etapa de flotação, que consiste no arrastamento dos flocos formados na etapa de

coagulação/floculação, através de microbolhas de ar introduzidas nas unidades “CoCoDAFF”. Segue-se a filtração, também inserida no processo “CoCoDAFF”, que consiste na retenção das partículas mais pequenas que não foram capturadas na flotação, através de um meio filtrante de areia e antracite. Por fim, a água é encaminhada para o reservatório de água tratada e submetida a uma desinfecção final, através da adição de cloro gasoso - cloragem (Figura 1.6).

A produção de lamas inicia-se com a decantação da água proveniente da lavagem dos filtros. O sobrenadante resultante deste processo é reintroduzido no processo de produção de água. As lamas provenientes da decantação e as lamas provenientes da descarga superficial do filtro sofrem um processo de espessamento, auxiliado pela adição de polielectrólito, de modo a aumentar a concentração de sólidos (Figura 1.7). O sobrenadante resultante deste processo é também reintroduzido no processo de produção de água. Segue-se o processo de desidratação, que consiste na centrifugação das lamas espessadas, de modo a reduzir o teor de humidade. As lamas desidratadas são encaminhadas para silos e os drenados resultantes da centrifugação são reintroduzidos na etapa de decantação (Figura 1.6).

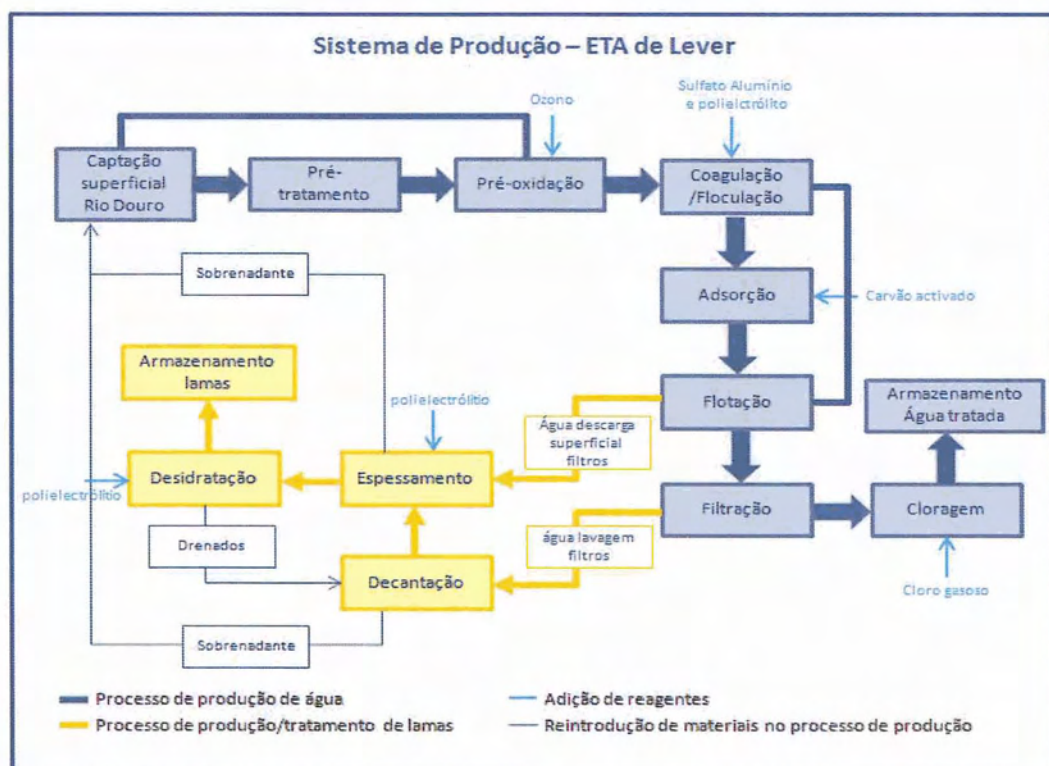


Figura 1.6 – Diagrama do processo de produção na ETA de Lever.

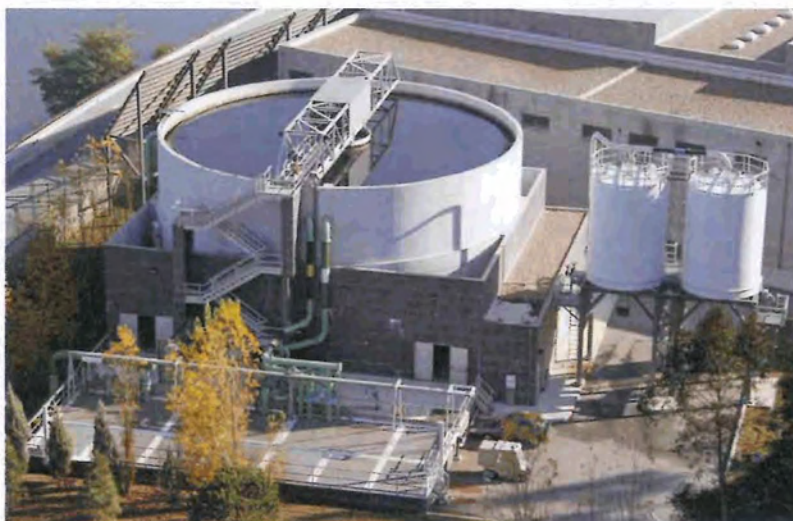


Figura 1.7 – Produção de lamas na ETA de Lever - tanque de espessamento.

1.2.2. Processo de tratamento de água na ETA de Castelo de Paiva

A água é captada em profundidade no Rio Paiva, através de drenos ou à superfície, por bombagem. A figura 1.8 apresenta o diagrama do processo de produção na ETA de Castelo de Paiva. A água captada à superfície pode ser encaminhada para os filtros de pré-tratamento antes de ser elevada para a ETA. O pré-tratamento consiste na remoção de partículas em suspensão na água através de filtros de areia e antracite. A água bruta é então submetida a uma pré-oxidação, que consiste na adição de dióxido de cloro (ClO_2), de modo a eliminar as partículas orgânicas (Figura 1.8). São também adicionados dióxido de carbono (CO_2) para reduzir o pH da água (saturação), coagulante (cloreto férrico) e floculante (polielectrólito) para promover a aglutinação das partículas dispersas na água (coagulação/floculação). A água floculada é então encaminhada para um meio filtrante, constituído por carbonato de cálcio granulado (filtração). Esta etapa permite não só separar as partículas floculadas, mas também remineralizar a água filtrada. Por fim, a água é encaminhada para o reservatório de água tratada e submetida a uma desinfecção final através da adição de cloro gasoso – cloragem (Figura 1.8).

A produção de lamas inicia-se quando a água de lavagem dos filtros é conduzida para um tanque de equalização, sendo depois transferida para um espessador. No processo de espessamento é adicionado um polielectólito, de modo a facilitar a clarificação da água. A água clarificada é reintroduzida no processo de produção de água e as lamas são

submetidas a desidratação. O processo de desidratação consiste na centrifugação das lamas espessadas, auxiliado pela adição do polielectrólito (Figura 1.9). As lamas desidratadas são recolhidas para um contentor e os drenados resultantes da centrifugação são reintroduzidos na etapa de espessamento (Figura 1.8).

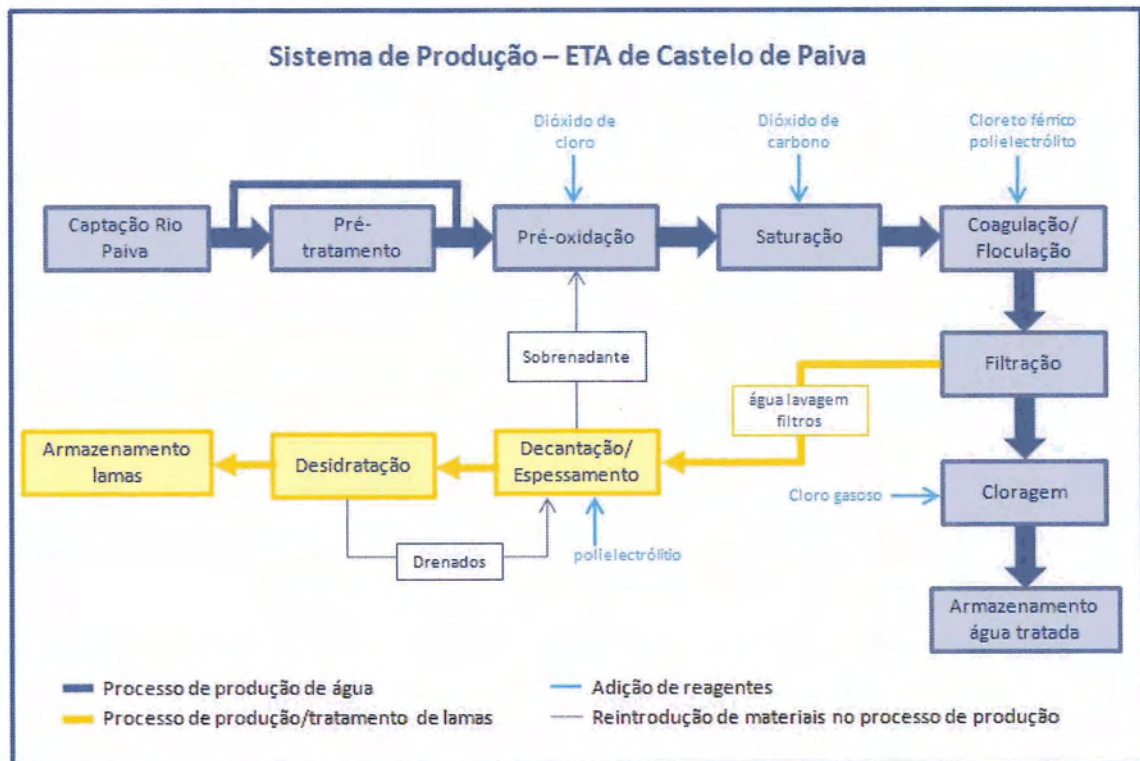


Figura 1.8 – Diagrama do processo de produção na ETA de Castelo de Paiva.



Figura 1.9 – Produção de lamas na ETA de Castelo de Paiva - centrífuga.

1.2.3. Processo de tratamento de água na ETA do Ferreira

A água tratada na ETA do Ferreira é captada no Rio Ferreira em profundidade, estando sujeita a uma filtração natural. A água é captada através de drenos e é encaminhada para um poço de água bruta. A figura 1.10 apresenta o diagrama do processo de produção na ETA do Ferreira. À água bruta é adicionado dióxido de cloro (ClO_2), de modo a eliminar as partículas orgânicas (pré-oxidação). A água é então submetida a um processo de coagulação, onde é adicionado coagulante (sulfato de alumínio) de modo a promover a aglutinação das partículas dispersas na água. Nesta etapa, é também adicionada soda cáustica para ajustar o pH da água. À água é também adicionado um floculante (polieletrólito), de modo a permitir o aumento do tamanho dos flocos criados na coagulação e, conseqüentemente melhor decantação (floculação). A água é decantada e posteriormente encaminhada para um meio filtrante de areia, de modo a remover as partículas em suspensão que não foram removidas na decantação. Por fim, a água é encaminhada para o reservatório de água tratada e submetida a uma desinfecção final, através da adição de cloro gasoso – cloragem (Figura 1.10).

A produção de lamas inicia-se com o espessamento dos sedimentos provenientes do fundo dos decantadores e das câmaras de floculação e de coagulação (Figura 1.11). O sobrenadante resultante deste processo é reintroduzido no processo de produção de água e as lamas são submetidas a um processo de desidratação. O processo de desidratação é auxiliado pela adição de polieletrólito, e consiste na prensagem das lamas espessadas, de modo a reduzir o teor de humidade. As lamas desidratadas são recolhidas para um contentor e os drenados resultantes do funcionamento da prensa são reintroduzidos no processo de produção de água (Figura 1.10)

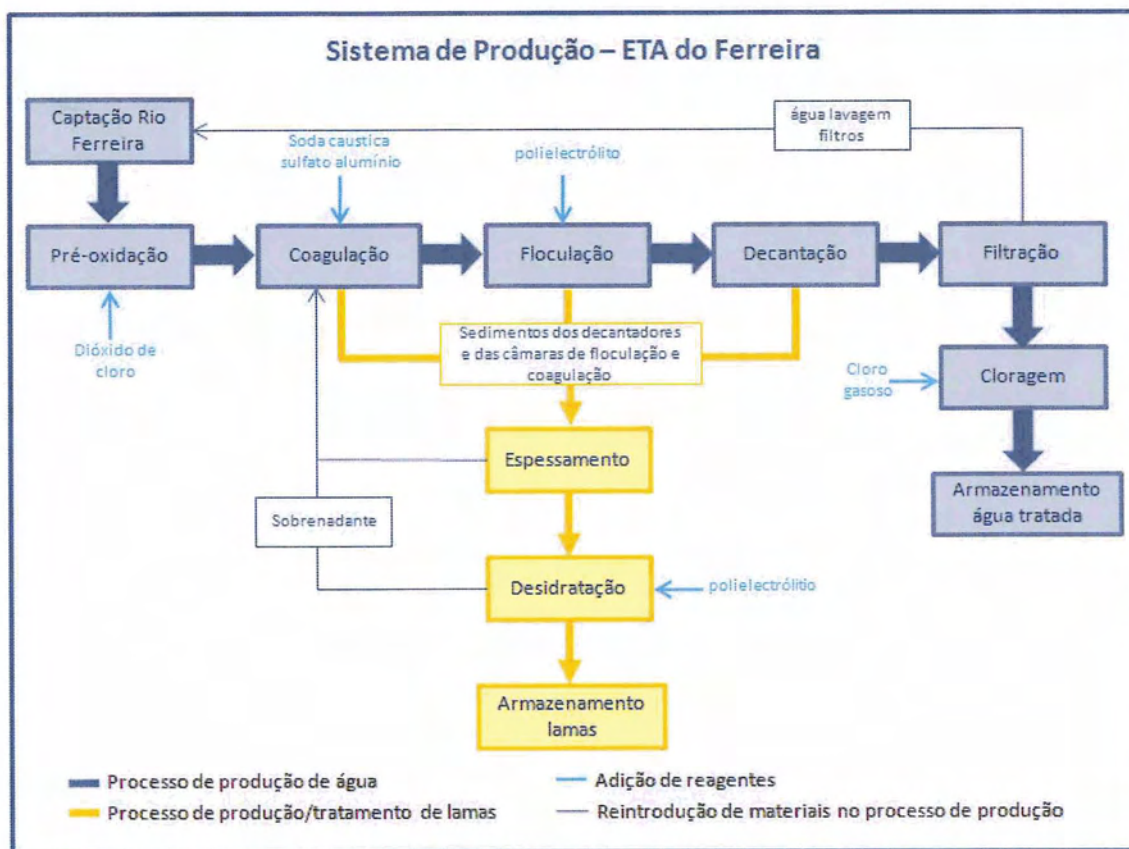


Figura 1.10 – Diagrama do processo de produção na ETA do Ferreira.



Figura 1.11 – Produção de lamas na ETA do Ferreira - tanque de espessamento.

1.2.4. Processo de tratamento de água na ETA do Ferro

A água tratada na ETA do Ferro é captada no Rio Ferro e no Rio Vizela em profundidade, estando sujeita a uma filtração natural. A água é captada através de drenos e é encaminhada para um tanque de água bruta. A figura 1.12 apresenta o diagrama do processo de produção na ETA do Ferro. À água bruta é adicionado dióxido de cloro (ClO_2), de modo a eliminar as partículas orgânicas (pré-oxidação) e soda cáustica para ajustar o pH da água. A água pré-oxidada é submetida a uma filtração composta por três estágios. O primeiro estágio de filtração é constituído por antracite e areia, o segundo por carbonato de cálcio e o terceiro por um leito de carvão activado. As etapas de coagulação e floculação são combinadas com a de filtração. A coagulação ocorre à entrada do primeiro estágio com a adição de um coagulante (PAX XL 10), de modo a aglomerar as partículas dispersas na água. A floculação ocorre à entrada do segundo estágio com a adição de um floculante (polielectrólito) de modo a promover a formação de flocos de maior dimensão. Por fim, a água é encaminhada para o reservatório de água tratada e submetida a uma desinfecção final através da adição de cloro gasoso – cloragem (Figura 1.12).

A produção de lamas inicia-se com a decantação das partículas sólidas presentes na água de lavagem dos primeiros e segundos estágios de filtração. O sobrenadante resultante deste processo é reintroduzido no processo de produção de água e os sedimentos decantados sofrem um processo de espessamento, de modo a aumentar a concentração de sólidos. Segue-se o processo de desidratação, que consiste na prensagem das lamas espessadas, de modo a reduzir o teor de humidade (Figura 1.13). Este processo é auxiliado pela adição de polielectrólito. As lamas desidratadas são recolhidas para um contentor e os drenados resultantes do funcionamento da prensa são reintroduzidos na etapa de decantação (Figura 1.12).

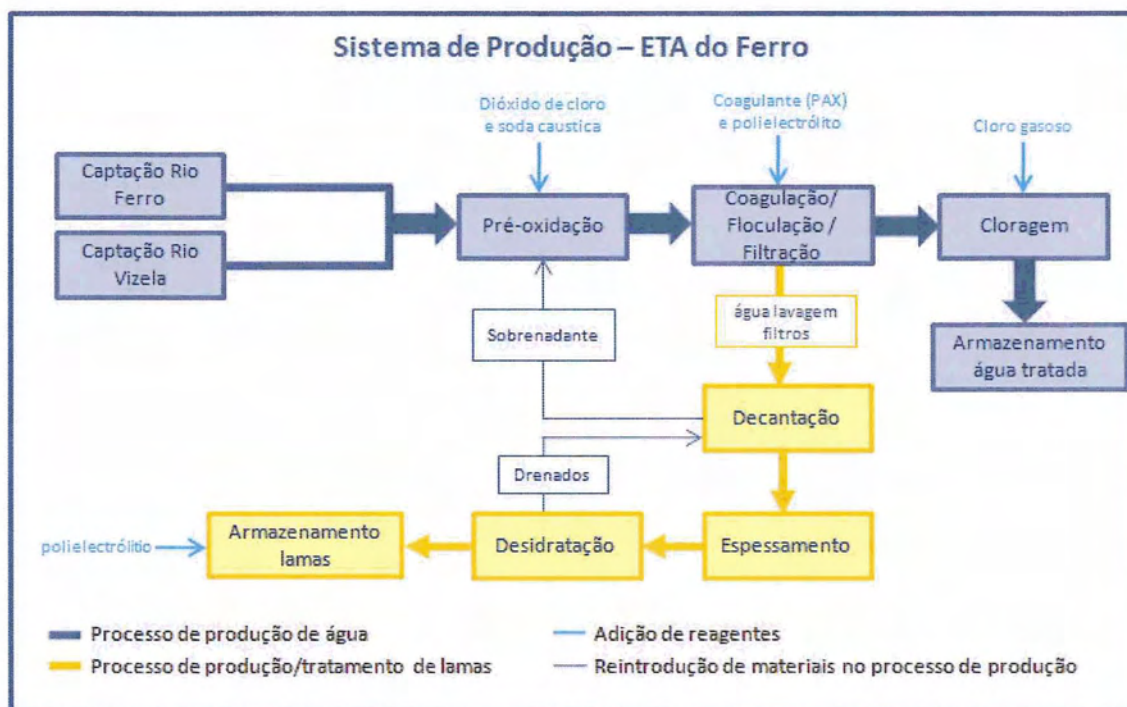


Figura 1.12 – Diagrama do processo de produção da ETA do Ferro.



Figura 1.13 – Produção de lamas na ETA do Ferro - prensa.

1.3. Quantidade de lamas produzidas e gestão actual das lamas

Em qualquer Estação de Tratamento de Água, a quantidade de lamas produzidas está dependente da quantidade de água produzida. Assim, as quatro ETA's produzem lamas de clarificação de água com características diferentes, como também em quantidades distintas. Da análise da tabela 1.1, referente às quantidades de lamas produzidas nas ETA's da AdDP, é possível constatar que a ETA de Lever se destaca pela elevada quantidade de lamas que produz, relativamente às restantes ETA's.

Tabela 1.1 – Quantidades de lamas produzidas nas ETA's da AdDP.
*Valores médios de 2007

Quantidades produzidas (ton/mês) *	
ETA de Lever	133,9
ETA de Castelo de Paiva	6,3
ETA do Ferreira	3,1
ETA do Ferro	1,4
Total	144,7

Actualmente, a operação de gestão de lamas praticada nas ETA's de Castelo de Paiva, do Ferreira e do Ferro não é a ambientalmente mais correcta, pois as lamas são depositadas em aterro. De entre as lamas em estudo, apenas as lamas produzidas na ETA de Lever seguem o princípio da hierarquia das operações de gestão de resíduos, sendo valorizadas por uma empresa do sector cerâmico, em Bustos (distrito de Aveiro). Assim, aliado ao facto de a indústria cerâmica estrutural apresentar uma óptima capacidade de valorizar resíduos, devido às elevadas quantidades de matérias-primas que consome e às baixas exigências de mercado, junta-se a actual experiência de valorização das lamas produzidas na ETA de Lever, o que leva a nomear a indústria cerâmica, designadamente a cerâmica estrutural, como uma das mais promissora indústria para a valorização de lamas de clarificação de água.

2. MÉTODOS E TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.1. Procedimento Experimental para a caracterização das lamas

Os ensaios laboratoriais para a caracterização do resíduo foram realizados com base em quatro amostras de lamas, cada uma referente a uma unidade de produção da empresa (Lama Lever, Lama Paiva, Lama Ferreira e Lama Ferro). As quatro amostras, com cerca de 10 kg cada, foram recolhidas pela empresa e disponibilizadas para os ensaios laboratoriais. Para avaliar a plasticidade recorreu-se a três argilas distintas, utilizadas como matérias-primas na cerâmica de barro vermelho. As argilas foram recolhidas num barreiro na região de Bustos e foram disponibilizadas pelo Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

O diagrama apresentado na figura 2.1 representa esquematicamente toda a metodologia utilizada na caracterização dos resíduos.

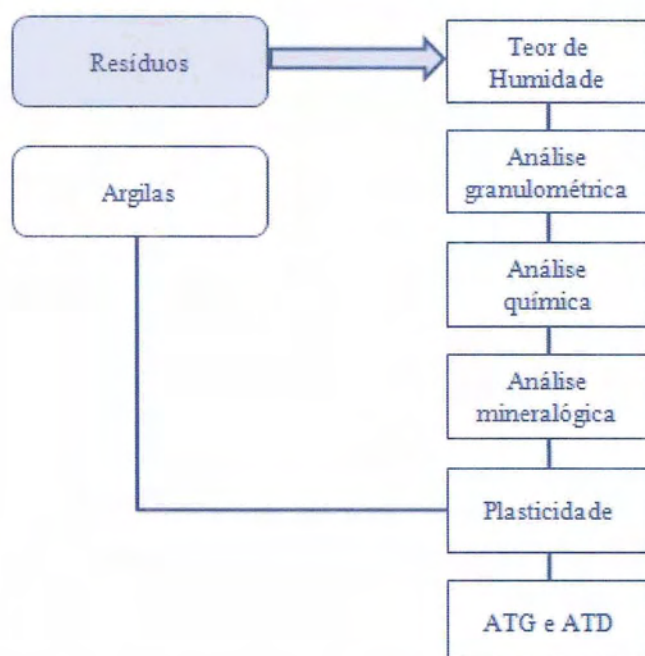


Figura 2.1 – Diagrama do procedimento experimental utilizado na caracterização dos resíduos.

(ATG – Análise termogravimétrica; ATD – Análise termodiferencial)

Os dados referentes ao teor de humidade e a análise química das lamas por fluorescência de raio-X foram disponibilizados pela empresa produtora dos resíduos. A

análise granulométrica, a análise mineralógica, a análise química por espectrometria de absorção atômica e a plasticidade foram executadas no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, enquanto a análise térmica gravimétrica (ATG) e a análise térmica diferencial (ATD) foram realizadas no Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro. Os métodos e as técnicas dos ensaios ou procedimentos realizados em laboratório são analisados detalhadamente nos itens seguintes.

2.1.1. Análise Granulométrica

A granulometria é um parâmetro muito importante na caracterização de qualquer matéria-prima cerâmica, pois influencia algumas propriedades e comportamentos verificados nas várias etapas do processo de fabrico cerâmico. A análise granulométrica avalia a distribuição dimensional do grão e desta se retiram parâmetros estatísticos relevantes.

O procedimento utilizado para determinar as dimensões das partículas das amostras incluiu duas etapas: a primeira corresponde a uma peneiração via-húmida, com o peneiro de 63 μm (230 mesh), de modo a separar a fracção fina das amostras. Para este processo de peneiração foi utilizada água destilada e pontualmente recorreu-se ao auxílio de um aparelho de ultra-sons (1 minuto a 100W) para dispersar as amostras. As fracções granulométricas obtidas foram secas numa estufa à temperatura de 40°C. A segunda etapa corresponde a uma peneiração a seco da fracção mais grosseira (> 63 μm), obtida na etapa anterior. Para tal recorreu-se a uma série de peneiros de malha 2 mm (-1 Φ), 1 mm (0 Φ), 0,500 mm (1 Φ), 0,250 mm (2 Φ), 0,125 mm (3 Φ) e 0,063 mm (4 Φ). A coluna de peneiros foi submetida aos movimentos induzidos por um agitador mecânico de peneiros, durante cerca de 15 minutos. Após a peneiração, pesou-se cuidadosamente a fracção retida em cada um dos peneiros e procedeu-se ao tratamento dos dados obtidos.

Os resultados da análise granulométrica são normalmente apresentados graficamente sob a forma de curva de frequência cumulativa. Esta curva representa a soma das percentagens de todas as classes granulométricas precedentes e tem como ordenadas as dimensões das partículas (em milímetros) representadas em escala logarítmica e como abcissas o valor da diferença cumulativa para a totalidade (100%) da percentagem de peso da classe granulométrica, em escala aritmética.

2.1.2. Análise Química

A composição química das laminas em estudo foi determinada por dois métodos de análise distintos: por fluorescência de raios X (FRX) e por espectrometria de absorção atômica (EAA).

A fluorescência de raios X é um método que permite determinar a concentração de um dado elemento, comparando a intensidade da radiação emitida por esse mesmo elemento na amostra a analisar, com a intensidade da radiação emitida pelo mesmo elemento, existente em quantidade conhecida numa amostra padrão.

O princípio teórico da fluorescência de raios X é o efeito da absorção fotoelétrica: todos os elementos químicos presentes num espécime são excitados por um feixe policromático de raios X primários com determinadas energias, emitindo radiações secundárias ou de fluorescência. Estas radiações são dispersas por cristais analisadores ou dispersores de modo a que as radiações secundárias dos elementos possam ser resolvidas e depois captadas por detectores do tipo proporcional e cintilações (Gomes, 1988).

A análise por fluorescência de raios X foi realizada sobre amostras de lama moídas e foram determinados os teores de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , FeO_3 , TiO_2 , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , para as quatro laminas em estudo.

A fim de complementar a análise química por fluorescência de raios X, submeteram-se as quatro laminas em estudo a uma análise química por espectrometria de absorção atômica.

A espectrometria de absorção atômica é um método de análise que permite determinar qualitativa e quantitativamente a presença de metais.

A análise por espectrometria de absorção atômica foi também realizada sobre amostras de lama moídas e foram determinados os teores dos seguintes elementos: Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Co, Cr e Ni, para as quatro laminas em estudo.

Para analisar o Cu, Pb, Zn, Mn, Co, Cr e Ni nas amostras, foi necessário efectuar um processo de diluição de 0,5 g de cada amostra em aqua-régia quente (a 95°C), durante uma hora. Após a diluição destas soluções em 10 mL de água desionizada, as soluções

obtidas foram analisadas com vista à determinação dos referidos elementos. As determinações foram efectuadas com um Espectrofotómetro de Absorção Atómica GBC906 do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. Os limites de detecção foram estabelecidos como sendo o triplo do desvio padrão obtido para um reagente branco analisado 10 vezes. Os resultados obtidos são a média de duas réplicas de análise.

2.1.3. Análise Mineralógica

A difracção de raios X é uma técnica analítica que fornece informações amplas, precisas e detalhadas quanto à identificação dos minerais cristalinos presentes numa amostra, sendo, para além disso, uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil (Gomes, 1988).

Quando um feixe monocromático de raios X, de comprimento de onda λ , incide nos planos de uma rede cristalina, com um ângulo θ , ocorre difracção se a distância percorrida pelos sucessivos raios reflectidos nos sucessivos planos diferirem em n comprimentos de onda inteiros. A difracção de raio X obedece então à lei de Bragg:

$$2\text{sen}(\theta) = n\lambda$$

Em resultado da difracção originam-se diagramas que variam de mineral para mineral, dependendo as suas características da equidistância dos planos cristalinos do material. Todos os planos reticulares dos cristais são mostrados nos diagramas; no entanto, são os planos basais os de maior interesse para a identificação das espécies minerais argilosas, em virtude de se conhecer rigorosamente o seu espaçamento.

A composição mineralógica das várias lamelas foi determinada por difracção de raios X, recorrendo a um difractómetro Philips X' Pert, constituído por um gerador MPPC, um goniómetro PW 3050 e um microprocessador PW 3040/60, com registo em impressora. Os ensaios foram realizados utilizando radiação $K\alpha$, a uma velocidade de $2^\circ\theta/\text{min}$ e um intervalo de varrimento de $4-60^\circ$. Esta análise foi realizada, em todas as lamelas, sobre a fracção inferior a $63\ \mu\text{m}$, em montagens de agregados orientados. Para tal, as amostras foram peneiradas por via húmida, recorrendo-se a um peneiro de $63\ \mu\text{m}$ (230 mesh). As fracções granulométricas obtidas foram secas numa estufa, à temperatura de 40°C .

Os difractogramas obtidos foram interpretados, identificando-se os picos característicos dos minerais que compõem as amostras e determinando, semi-quantitativamente, a abundância dos minerais mais representativos. A semi-quantificação dos minerais presentes nas amostras foi realizada com base no método dos poderes reflectores. Para tal, determinaram-se as áreas dos picos máximos, para cada mineral, e dividiram-se pelos respectivos poderes reflectores. Os valores obtidos foram convertidos em percentagens relativas, totalizando a sua soma 100%.

Posteriormente, foi também efectuada uma segunda análise mineralógica à lama produzida na ETA do Ferreira, sobre a amostra total. Esta segunda análise foi realizada para verificar se existiam diferenças significativas entre a análise mineralógica da fracção total e a análise mineralógica da fracção menor que 63 μm , visto que a análise química, disponibilizada pela empresa, foi realizada sobre a fracção total e a análise mineralógica foi realizada sobre a fracção menor que 63 μm . No entanto, verificou-se que as diferenças registadas eram pouco significativas, não se justificando a realização de novas análises para as restantes lamas.

2.1.4. Plasticidade

Do ponto de vista da tecnologia cerâmica, o termo plasticidade está relacionado com a propriedade de uma massa argilosa mudar a sua forma sem ruptura, sob a acção de uma força externa, bem como a retenção da nova forma após a redução ou remoção da força aplicada.

A água é indispensável ao desenvolvimento da plasticidade das argilas, pois em quantidade adequada, assume um efeito lubrificante que facilita o deslizamento das partículas argilosas umas sobre as outras, sempre que uma tensão superficial é aplicada (Gomes, 1988).

A plasticidade é uma propriedade fundamental no processo cerâmico, pois influencia de um modo intenso a conformação dos corpos cerâmicos, tornando-se necessário conhecer e avaliar os factores que influenciam a plasticidade das argilas ou massas argilosas. Os principais factores que influenciam a plasticidade das argilas são: a

mineralogia, a distribuição granulométrica, o hábito dos cristais, a carga eléctrica, a natureza dos cátions de troca e o estado de desfloculação da argila.

A plasticidade de uma argila pode ser estimada através de vários métodos. O método de Atterberg é o método mais utilizado e consiste na determinação dos limites de consistência (LC). O limite de liquidez (LL) é o teor de água para o qual o material argiloso se passa a comportar como um líquido, ou seja, é o ponto de transição entre o estado plástico e o estado líquido. O limite de plasticidade (LP) corresponde ao teor de água abaixo do qual não é possível moldar o material argiloso, ou seja, é o ponto de transição entre o estado plástico e o estado semi-sólido. O limite de retracção (LR) é o teor de água para o qual o material se passa a comportar como um sólido, isto é, é o ponto de transição do estado semi-sólido para o estado sólido (Figura 2.2).



Figura 2.2 – Diagrama explicativo dos limites de consistência.

Com base no limite de liquidez e no limite de plasticidade, Atterberg definiu um índice que permite avaliar a plasticidade de um solo ou argila. Este índice denomina-se por índice de plasticidade e corresponde à diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade.

Complementando o método de Atterberg, Casagrande elaborou um diagrama onde expressa as características plásticas dos materiais, com base nos limites de consistência (Figura 2.3).

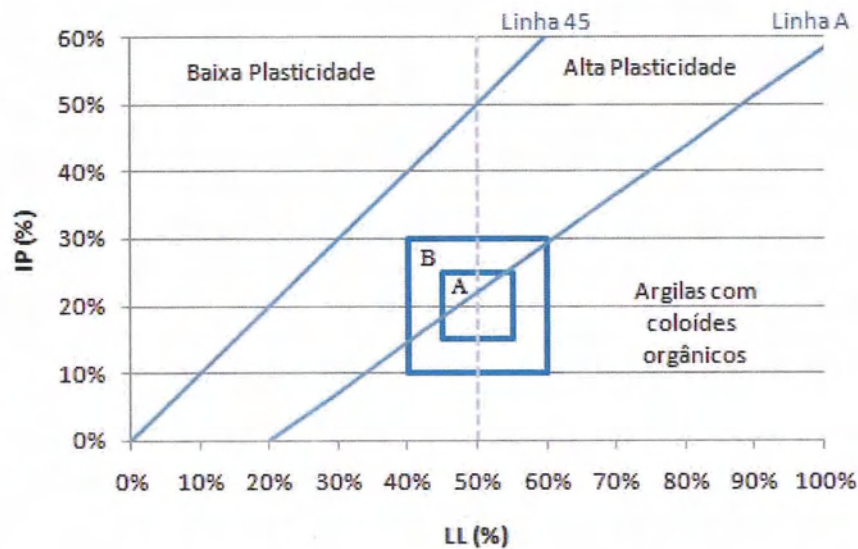


Figura 2.3 – Carta de plasticidade – Diagrama de plasticidade com os domínios de Gippini relativos à apetência à extrusão de matérias-primas argilosas (A – ótima; B – adequada).

Neste diagrama a “linha 45” corresponde ao limite acima do qual não existem matérias-primas na natureza, pois os materiais colocados acima desta linha teriam que ter o limite de plasticidade inferior a zero, o que na realidade é impossível. A “linha A”, de equação $IP = 0,73 (LL - 20)$, separa as argilas com colóides orgânicos (abaixo da “linha A”) das argilas sem colóides orgânicos (acima da “linha A”). Está também definida uma linha, de equação $LL = 50$, que separa as matérias-primas com alta plasticidade ($LL > 50$) das matérias-primas com baixa plasticidade ($LL < 50$). Posteriormente, Gippini definiu no diagrama de Casagrande duas zonas, de acordo com a apetência dos materiais para serem conformados por extrusão: a zona A, com características ótimas para a extrusão e a zona B, com características adequadas à extrusão (Figura 2.3).

As amostras em estudo possuem quantidades muito diminutas de minerais argilosos, revelando ausência de plasticidade. Assim, apenas se avaliou a influência das lamas na plasticidade de argilas utilizadas na cerâmica de barro vermelho. Para tal, incorporou-se cada uma das lamas em três argilas diferentes, em teores de 3%, 5% e 10%. As argilas utilizadas são da zona de Bustos (Aveiro) e são empregues como matérias-primas na produção de cerâmicos de barro vermelho. As três argilas distinguem-se principalmente pela cor que apresentam, sendo a argila I de cor vermelha, a argila II de cor negra/azulada e a argila III de cor verde/ocre. Para a caracterização físico-química das

argilas recorreu-se a trabalhos já desenvolvidos, onde são caracterizadas as argilas de Bustos, em particular o publicado por Coroado (2000).

De um modo geral, as argilas de Bustos revelam uma composição mineral esmectítica-ilítica e propriedades texturais semelhantes, predominando a fracção fina nas três argilas. Quanto à composição química, as três argilas apresentam uma composição relativamente semelhante, com teores consideráveis de ferro magnésio e potássio, e baixos teores de cálcio e sódio, o que leva a inferir que as argilas são pouco refractárias. Destaca-se a argila vermelha, com teores de ferro ligeiramente superiores às restantes, o que lhe confere o seu tom característico. A argila negra/azulada apresenta a maior percentagem de perda ao rubro, o que indica a presença de maiores quantidades de matéria orgânica e lhe confere o seu tom mais escuro. Quanto à plasticidade, verifica-se que as argilas de Bustos têm plasticidade elevada, podendo observar-se algumas amostras, que, segundo o diagrama de Gippini, caem nos campos de apetência óptima e adequada à extrusão de matéria orgânica. O comportamento das argilas após secagem é muito semelhante em todas as argilas de Bustos, apresentando valores de retracção linear elevados (entre 8% a 10%) e de resistência mecânica à flexão a variar entre os 112 e os 161 kgf/cm². As propriedades cerâmicas que as argilas de Bustos apresentam após cozedura são semelhantes em todas as argilas, quando cozidas a 875°C. A retracção seco-cozido varia entre 11% e 13% e a absorção de água varia entre 4% e 7%. As maiores diferenças verificam-se na resistência mecânica à flexão, com valores a oscilar entre os 195 e os 450 kgf/cm². O valor mais elevado de resistência mecânica à flexão regista-se na argila negra/azulada e o valor mais baixo regista-se na argila verde/ocre (Coroado, 2000).

As argilas foram cedidas pelo Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, já submetidas a um processo prévio de secagem e de moagem.

A plasticidade foi avaliada em todas as composições formuladas, segundo a Norma Portuguesa NP 143: 1969 (limite de liquidez e de plasticidade). Esta norma define a metodologia para a determinação dos limites de consistência, em laboratório, com base no método de Atterberg. Salienta-se que as composições a analisar não foram sujeitas a peneiração prévia, de modo a não haver qualquer separação dos materiais adicionados.

2.1.5. Análises térmica-diferencial e gravimétrica

É do senso comum que a indústria cerâmica submete os seus produtos a um processo de secagem e cozedura, de modo a que estes adquiram a resistência mecânica necessária à sua utilização. Assim, torna-se imprescindível avaliar o comportamento das matérias-primas cerâmicas quando sujeitas a um processo de secagem e de cozedura. As análises mais comuns que permitem avaliar estes comportamentos são a análise termodiferencial (ATD) e a análise termogravimétrica (ATG).

A análise termodiferencial (ATD) permite identificar as mudanças de energia que ocorrem num material durante o seu aquecimento ou arrefecimento. Na prática, a ATD recorre ao aquecimento simultâneo do material em estudo e de um material de referência, registando continuamente a temperatura do material padrão e a diferença de temperatura, entre este e a amostra em estudo.

As curvas de ATD são função da estrutura cristalina e da composição química do material, já que a cada substância corresponde uma curva específica que pode revelar pequenas variações cristaloquímicas, devidas por exemplo a ordem-desordem estrutural e a substituições atômicas isomórficas. As variações de energia resultam de quatro factores principais: transições de fase, decomposições no estado sólido, reacções com gases presentes e transições de segunda ordem, isto é, com mudanças de entropia sem mudanças de entalpia (Gomes, 1998).

A análise termogravimétrica (ATG) tem como princípio o registo das variações de massa que ocorrem durante o aquecimento de um material, resultante de decomposições térmicas ou oxidações (Coroado, 2000). Assim, conhecendo as perdas de massa e os intervalos de temperatura a que ocorrem, é possível avaliar a constituição e estrutura do material em estudo.

A ATD e a ATG foram realizadas em simultâneo nas quatro lamelas em estudo e também na amostra de argila vermelha comum, utilizada na formulação de pastas cerâmicas. As restantes amostras de argila (II e III) não foram analisadas porque, de acordo com as propriedades das argilas e tendo em conta os resultados obtidos na avaliação da plasticidade, verificou-se que a argila I seria a mais indicada para incorporar as lamelas e proceder aos ensaios cerâmicos. As amostras, após secagem em estufa a cerca de 40°C, foram moídas e entregues aos técnicos responsáveis por estas análises, no Departamento de

Engenharia Cerâmica e Vidro. As análises foram realizadas com uma taxa de aquecimento de 10 °C/ minuto, até à temperatura máxima de 1000°C.

2.2. Procedimento experimental – Ensaaios cerâmicos

Os ensaios cerâmicos foram realizados com base em quatro composições cerâmicas formuladas com argila vermelha e diferentes teores de resíduos. O diagrama da figura 2.4 representa esquematicamente toda a metodologia utilizada nos ensaios cerâmicos.

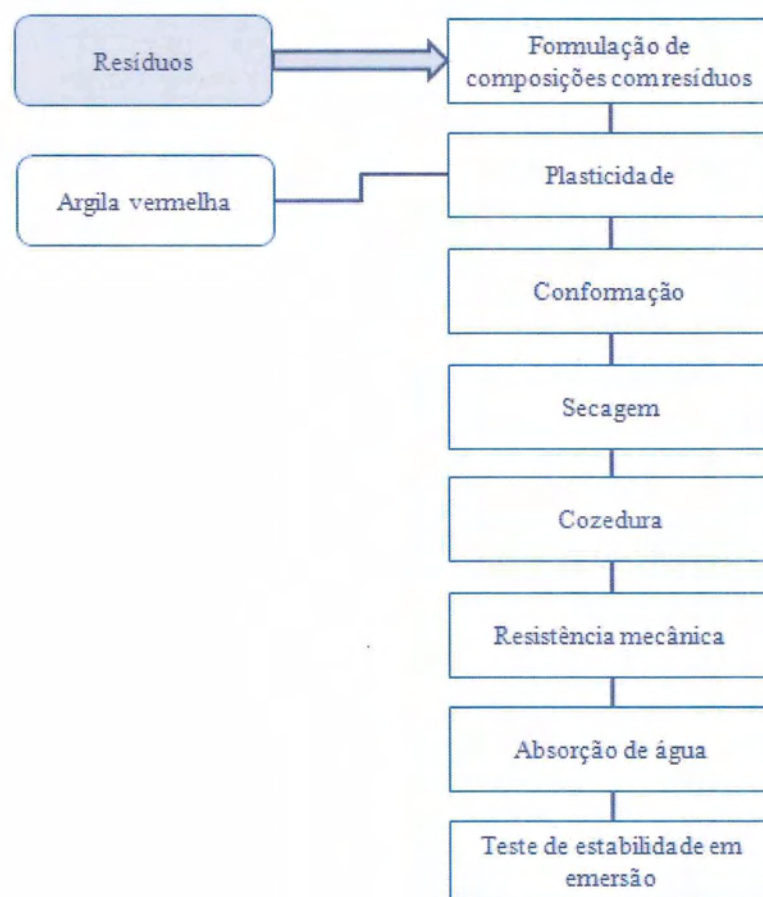


Figura 2.4 – Diagrama do procedimento experimental utilizado nos ensaios cerâmicos.

Os ensaios que permitiram avaliar o desempenho das composições formuladas com os resíduos, foram executados no Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro, à excepção da plasticidade, que foi avaliada no Departamento de

Geociências da Universidade de Aveiro. Os métodos e as técnicas dos ensaios ou procedimentos realizados em laboratório são seguidamente expostos.

2.2.1. Formulação de composições com as lamas em estudo

Com base nos dados obtidos para a caracterização dos resíduos e face às quantidades de lamas produzidas pela empresa, foram seleccionadas três composições cerâmicas (B, C e D) entre as várias composições formuladas para avaliar a plasticidade (Tabela 2.1). Das três argilas testadas, utilizou-se a argila I, de cor vermelha, por ser aquela que apresenta os melhores valores de plasticidade e que, quando testada com a incorporação de lamas, se verifica um aumento do índice de plasticidade. Das quatro lamas incorporadas, a lama de Lever é aquela que é produzida em maiores quantidades, mas face à produção média de uma empresa cerâmica de barro vermelho, na realidade, apenas poderá ser incorporada em teores baixos. Assim, as composições seleccionadas correspondem à argila I, sem qualquer adição de resíduo (A) e à mesma argila com 3% e 5% de lama de Lever (B e C). Como o objectivo será o de escoar todas as lamas, formulou-se ainda uma outra composição cerâmica, com a argila I e todas as lamas produzidas, em quantidades adequadas à escala de produção da empresa, totalizando um teor de incorporação de 5% em peso (D).

Tabela 2.1 – Composições cerâmicas estudadas.

Materiais	Composição			
	A	B	C	D
Argila I	100,00%	97,00%	95,00%	95,00%
Lama Lever	0,00%	3,00%	5,00%	4,62%
Lama Paiva	0,00%	0,00%	0,00%	0,22%
Lama Ferreira	0,00%	0,00%	0,00%	0,11%
Lama Ferro	0,00%	0,00%	0,00%	0,05%

2.2.2. Plasticidade

Como já foi referido anteriormente, a plasticidade é uma propriedade fundamental no processo cerâmico, pois influencia de um modo determinante a conformação dos corpos cerâmicos. Deste modo, torna-se imprescindível avaliar a plasticidade da nova composição cerâmica formulada (composição D) e comparar os valores obtidos para esta composição e para as três composições seleccionadas (composição A, B e C).

A plasticidade foi avaliada segundo a Norma Portuguesa NP 143: 1969 (limite de liquidez e de plasticidade). Esta norma define a metodologia para a determinação dos limites de consistência, em laboratório, com base no método de Atterberg. Salienta-se que a composição a analisar não foi sujeita a peneiração prévia, de modo a não haver qualquer separação dos materiais adicionados.

2.2.3. Preparação das pastas

A fórmula de *Brongniart* permite determinar a quantidade de material seco e a quantidade de água para a preparação da suspensão com a densidade escolhida.

$$P = (D - 1000) \times \left(\frac{S}{S - 1} \right)$$

em que:

P = Peso de sólidos secos para 1000 ml de suspensão (g);

D = Densidade da suspensão (g/L);

S = Densidade real da partícula argilosa (g/cm³).

Para calcular a quantidade de água e de material seco para a preparação das pastas, considerou-se para a densidade da suspensão o valor de 1600 g/L e para a densidade das partículas argilosas o valor de 2,6 g/cm³.

Preparou-se quatro barbotinas diferentes, de acordo com as composições formuladas, através da mistura de água e sólidos secos, em quantidades adequadas. Estas misturas foram homogeneizadas, recorrendo-se a um agitador mecânico. As barbotinas foram colocadas sobre placas de gesso, de modo a que a água contida nas misturas fosse

absorvida pelo gesso. Este processo decorreu durante 4 dias, até que a barbotina deixasse de se pegar aos dedos. Obtiveram-se assim as pastas cerâmicas, prontas a serem extrudidas.

2.2.4. Conformação

Conformação é a designação atribuída ao processo de moldagem da pasta cerâmica, de modo a que esta adquira uma forma previamente definida. A conformação de um corpo cerâmico pode ser realizada por vários processos distintos. No entanto, deve-se seleccionar o melhor processo para cada produto, de acordo com a forma do corpo, a composição e o estado do material.

Na cerâmica estrutural, nomeadamente na produção de tijolos, recorre-se habitualmente à conformação por extrusão. Segundo Fonseca (2000), a extrusão é um processo de conformação plástica, destinada à produção de objectos de secção constante. A extrusão de corpos cerâmicos é realizada num equipamento específico, designado por extrusora. Este equipamento conforma o material plástico através de um molde, mediante a aplicação de uma força gerada, normalmente, pela acção de um parafuso. Este parafuso força a pasta argilosa a percorrer o interior de um cone, que possui um bocal no respectivo vértice, com forma e abertura de secção variáveis, de modo a proporcionar a obtenção de uma lastra. O fluxo produzido pela extrusão, à medida que a pasta argilosa é forçada a avançar na direcção paralela ao eixo do parafuso, causa também um fluxo de sentido inverso, devido ao escoamento do material entre a asa da rosca do parafuso e as paredes internas do cone. O fluxo é distorcido devido ao bocal e à secagem da pasta argilosa que ocorre durante este processo. (Ferraz, 2004).

Os provetes conformados para a realização dos ensaios cerâmicos foram conformados por extrusão. A extrusão foi realizada numa extrusora Netzch 250/05, com bocal de conformação de secção circular, com cerca de 1 cm de diâmetro. A lastra obtida na extrusão da pasta é colocada sobre tábuas goivadas e cortada em provetes com cerca de 12 cm de comprimento. Os 16 provetes conformados para cada pasta foram referenciados e numerados. Após a operação de extrusão, retirou-se uma pequena amostra da lastra, em cada uma das composições cerâmicas, de modo a avaliar o teor em água da pasta cerâmica extrudida.

2.2.5. Secagem

A secagem é a designação atribuída ao processo de eliminação do líquido de processamento nos sistemas conformados e não conformados, nos processos de fabricação de produtos cerâmicos (Fonseca, 2000).

Durante a secagem, o corpo cerâmico sofre perdas de massa e uma redução de volume bastante significativa. Esta redução ocorre devido à evaporação da água existente entre as partículas argilosas, proporcionando a aproximação destas partículas e consequentemente a contracção do corpo. A partir de um dado momento, embora possa existir água em poros ou vazios situados entre as partículas, a contracção do corpo abrandar substancialmente ou termina, pois as superfícies das partículas argilosas estabelecem bons contactos entre si. O teor de água para o qual a contracção abrandar significativamente ou cessa é designado por ponto crítico ou teor crítico de água.

A secagem rápida de um corpo cerâmico com uma quantidade de água superior ao ponto crítico pode originar uma contracção muito brusca e, consequentemente, originar defeitos cerâmicos graves, como a distorção da forma do corpo, o fendilhamento e até mesmo a quebra do corpo. Assim, para evitar tais defeitos, o processo de secagem deve ser realizado paulatinamente e de modo uniforme, pelo menos até atingir o ponto crítico. (Ferraz, 2004)

A secagem das peças verdes pode fazer-se à temperatura ambiente ou em ambiente artificial. Neste caso, os provetes foram secos à temperatura ambiente, durante 96 horas (4 dias) e posteriormente secos em estufa, durante 24 horas, à temperatura constante de $110\pm 1^{\circ}\text{C}$, assegurando-se, sempre que possível, uma secagem uniforme.

2.2.6. Cozedura

A cozedura é a operação final de fabrico dos corpos cerâmicos, durante a qual os corpos adquirem as suas propriedades/ características finais. Para tal, os corpos são sujeitos a um processo de aumento de temperatura, que varia de acordo com o tipo e o objectivo do produto final.

Durante a cozedura, os produtos cerâmicos sofrem inúmeras alterações, que estão associadas a transformações que ocorrem nos minerais constituintes das matérias-primas,

devido ao aquecimento do corpo. Segundo Ferraz (2004), a cozedura não é mais do que um processo de aquecimento térmico, de forma a que os minerais, para um determinado intervalo de temperatura, modifiquem a sua estrutura cristaloquímica ou mesmo se fundam e permitam o aparecimento de novos minerais. Deste modo, as características cerâmicas dos produtos finais, nomeadamente a resistência, a tracção e a porosidade, estão dependentes do tipo de fases que se formam durante a cozedura.

A temperatura de cozedura torna-se então um factor primordial do processo de cozedura, que deve ser escolhido em função da matéria-prima e do objectivo do produto final. Normalmente, as matérias-primas utilizadas na cerâmica de barro vermelho são queimadas em atmosfera oxidante, a temperatura não superior a 950°C (Gomes, 1988).

Neste trabalho, os provetes foram cozidos num forno laboratorial com controlo de temperatura, a duas temperaturas diferentes: 850°C e 950°C.

É durante a etapa de cozedura que podem aparecer alguns defeitos nas peças cerâmicas, nomeadamente o inchamento, as eflorescências e o coração negro. Neste trabalho apenas foi avaliada a presença de coração negro em todos os provetes cozidos.

Quando se verifica a ocorrência do defeito coração negro numa peça cerâmica, este ocorre devido à presença de carbono disseminado na pasta argilosa, resultante da decomposição da matéria orgânica. O carbono tem a capacidade de reduzir o óxido de ferro (Fe_2O_3), presente na maioria das matérias-primas cerâmicas de barro vermelho, a ferro ferroso (FeO), cuja cor é negra, o que leva ao aparecimento de zonas negras nas peças cerâmicas, denominadas por coração negro. Este defeito, bastante comum na indústria cerâmica de barro vermelho, baixa a resistência mecânica das peças cerâmicas e deteriora o seu aspecto, em geral. No entanto, existem várias técnicas que podem ser utilizadas para evitar o coração negro.

2.2.7. Retracção verde-seco e seco-cozido

A retracção verde-seco corresponde à retracção verificada num corpo após a operação de secagem. A retracção seco-cozido diz respeito à retracção verificada num corpo após a cozedura.

A retracção verde-seco foi avaliada em 6 provetes, para cada uma das composições cerâmicas e a retracção seco-cozido foi avaliada em 12 provetes (6 para cada temperatura de cozedura), também para cada uma das composições cerâmicas. Para tal, os provetes foram marcados, após a conformação, com duas marcas, distanciadas de 10,00 cm. A variação linear verificada entre as duas marcas após a secagem e a cozedura indica, respectivamente, a retracção verde-seco e seco-cozido para cada uma das composições cerâmicas. As distâncias entre as marcas foram medidas com uma craveira com sensibilidade de $\pm 0,001$ cm e as retracções foram determinadas através das seguintes expressões:

$$RVS = \frac{Xi - Xf}{Xf} \times 100$$

$$RSC = \frac{Xf - Xc}{Xf} \times 100$$

em que:

RVS = Retracção verde-seco;

RSC = Retracção seco-cozido;

Xi = Comprimento inicial;

Xf = Comprimento final após secagem;

Xc = Comprimento final após cozedura.

Os valores obtidos foram tratados estatisticamente, tendo-se calculado a média aritmética e o desvio padrão para cada um dos casos.

2.2.8. Resistência mecânica

Após a conformação, é necessário que os corpos cerâmicos adquiram a resistência necessária para a manipulação do corpo, dependente da função para a qual foram desenvolvidos. Os corpos cerâmicos conseguem adquirir resistência quando submetidos a um processo de secagem e/ou cozedura. A resistência adquirida por um corpo cerâmico após a secagem facilita a sua manipulação durante o processo de cozedura. Esta resistência

varia de corpo para corpo, pois depende de vários parâmetros, nomeadamente; forma e espessura do corpo, tipo e quantidade de argila e morfologia das partículas. Normalmente, corpos com elevadas resistências mecânicas a seco possuem um teor mais elevado de argila, com partículas mais finas e mais plasticidade. A forma e dimensão do grão influenciam fortemente a resistência mecânica a seco, pois as partículas mais finas e lamelares conduzem ao aumento da superfície de contacto entre as partículas e, consequentemente, a resistência será mais alta (Gomes, 1988).

Os módulos de resistência mecânica à flexão dos provetes secos e cozidos a duas temperaturas (850° C e 950° C) foram obtidos através do ensaio de resistência mecânica à flexão em três pontos. Este ensaio foi realizado numa prensa universal de ensaios, com célula de carga 1 kN, velocidade de 0,5 mm/min e com 10 mm de espaçamento inter-apoios. O módulo de resistência à flexão dos provetes foi determinado com base na seguinte equação, indicada para corpos cilíndricos:

$$MRF = \frac{8FL}{\pi D^3}$$

em que:

MRF = Módulo de resistência mecânica à flexão (MPa);

F = Força de ruptura (KN);

L = Espaçamento inter-apoios (cm);

D = Diâmetro do provete ao longo da superfície de ruptura (cm).

Os diâmetros dos provetes ao longo da superfície de ruptura foram medidos com o auxílio de uma craveira, com sensibilidade $\pm 0,001$ cm. Os valores obtidos foram tratados estatisticamente, tendo-se calculado a média aritmética e o desvio padrão para cada um dos casos.

2.2.9. Absorção de água

Nos corpos cerâmicos, a absorção de água está directamente relacionada com a porosidade, ou seja, quanto maior absorção de água, mais poroso é o corpo. Esta

propriedade é de extrema importância na indústria cerâmica, pois poderá trazer consequências negativas, nomeadamente, a expansão dos corpos cerâmicos (Ferraz, 2004).

A capacidade de absorção de água foi avaliada nas metades dos provetes cozidos, após o ensaio de resistência mecânica à flexão. Os provetes foram previamente secos em estufa a 110° C, até atingirem um peso constante. Após secagem, os provetes foram arrefecidos num excicador e posteriormente pesados. Os provetes foram mergulhados em água fervente durante duas horas e deixados a arrefecer até à temperatura ambiente. Os provetes foram retirados da água, limpos com um pano humedecido (de modo a retirar a água na superfície), e de seguida pesados. A absorção de água é calculada de acordo com a seguinte equação:

$$Aa = \frac{P_0 - P_1}{P_0} \times 100$$

em que:

Aa = Absorção de água (%);

P_0 = Peso do provete saturado em água (g);

P_1 = Peso do provete seco (g).

Tal como os dados da retracção e da resistência mecânica à flexão, os valores da absorção de água foram tratados estatisticamente, tendo-se calculado a média aritmética e o desvio padrão para cada um dos casos.

2.2.10. Teste de estabilidade em emersão

O teste de estabilidade em emersão é um ensaio qualitativo, criado para avaliar a ocorrência de eflorescências nos provetes em estudo. As eflorescências são depósitos cristalinos de sais solúveis em água, que se formam nas superfícies de peças cerâmicas. Os sais mais comuns que podem desenvolver eflorescências são compostos por sulfatos, potássio, cálcio, magnésio, alumínio e carbonatos de sódio. Para ocorrer eflorescências num corpo cerâmico é necessário que os sais solúveis estejam em contacto com água, de modo a que estes se dissolvam. Depois, por evaporação, os sais dissolvidos são trazidos e depositados na superfície da peça cerâmica, dando origem às eflorescências. As eflorescências ocorrem normalmente durante a fase de secagem e/ ou cozedura dos corpos

cerâmicos e manifestam-se através de manchas inestéticas ou através da própria degradação física do corpo cerâmico (Coroado, 2000).

Para avaliar a ocorrência de eflorescências, os provetes foram submersos em água durante cerca de 30 dias, de modo a simular condições adversas a que os futuros materiais cerâmicos poderão estar sujeitos. Durante o decorrer do ensaio garantiu-se a quantidade de água necessária para manter os provetes sempre submersos e observou-se os provetes com frequência, de modo a avaliar a ocorrência de eflorescências. Este ensaio foi desenvolvido sobre as metades dos provetes cozidos às temperaturas definidas, após o ensaio de resistência mecânica à flexão.

3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1. Resultados da caracterização das lamas

3.1.1. Teor de humidade

O teor de humidade das lamas foi fornecido pela AdDP. A empresa disponibilizou o histórico de análises realizadas internamente, em laboratórios da empresa. Os dados foram analisados, tratados estatisticamente e compilados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Teor de humidade das lamas.

	Lever	Paiva	Ferro	Ferreira
Nº de análises	512	58	159	109
Máximo (%)	92,2%	73,0%	92,5%	89,5%
Mínimo (%)	62,3%	46,8%	50,1%	62,3%
Média (%)	82,8%	58,6%	74,5%	72,3%

Da análise dos resultados pode-se constatar que todas as lamas apresentam um elevado teor de humidade. Dos resultados, destaca-se a lama de Lever, pois além de ser a que se produz em maior quantidade é também a que possui um teor de humidade mais elevado (valor médio de 82,8%).

3.1.2. Análise Granulométrica

Os resultados da análise granulométrica das lamas produzida nas várias ETA's são apresentados na tabela 3.2 e estão representados pelas curvas granulométricas da figura 3.1.

Tabela 3.2 – Análise granulométrica das lamas.

Dimensão (mm)	Quantidade de material (%)			
	Lama Lever	Lama Paiva	Lama Ferreira	Lama Ferro
< 0,063	6,79	78,53	6,98	14,35
0,063 - 0,125	1,97	4,36	6,05	8,34
0,125 - 0,250	7,56	6,41	13,10	23,18
0,250 - 0,500	27,16	7,87	20,08	28,58
0,500 - 1,00	40,10	2,52	22,01	23,90
1,00 - 2,00	13,79	0,28	25,66	1,60
>2,00	2,63	0,00	6,12	0,05

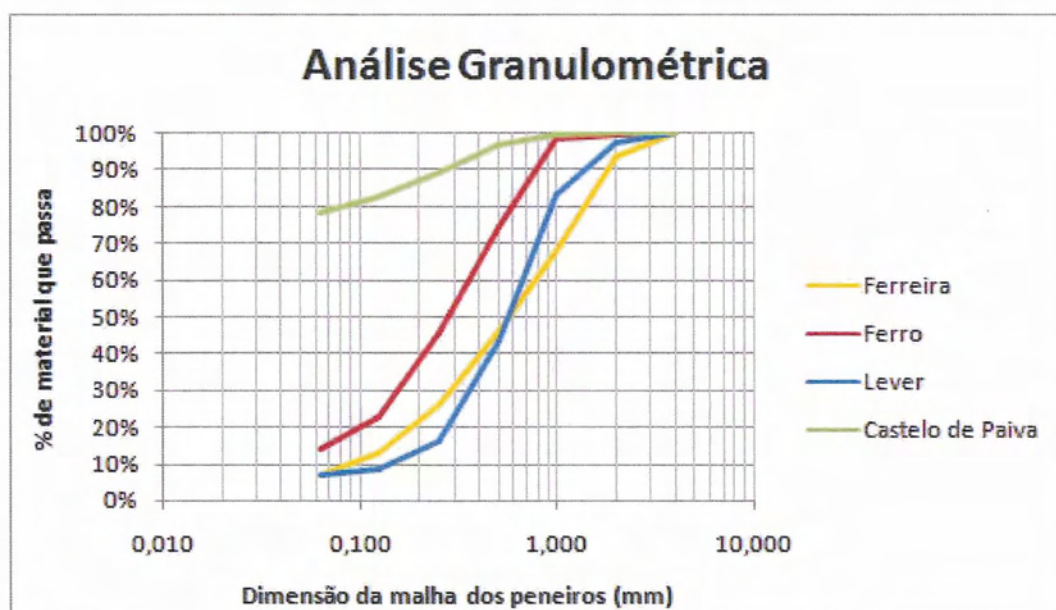


Figura 3.1 – Análise granulométrica das lamas – curvas granulométricas.

Analisando os dados relativamente à análise granulométrica dos quatro resíduos em estudo, verifica-se que a lama de Paiva é substancialmente diferente das restantes. A característica mais marcante desta lama é o predomínio da fracção fina (< 63 μm), sendo por isso um sedimento mal calibrado (Figura 3.1). As restantes lamas correspondem a sedimentos bem calibrados, predominando em todas elas a fracção correspondente à classe das areias (63 μm – 2 mm).

Os materiais utilizados na indústria cerâmica para a construção têm granulometria média da mesma ordem de grandeza que os resíduos em estudo, o que traduz a apetência que estes últimos podem revelar relativamente à sua aplicação na indústria cerâmica de construção.

3.1.3. Análise Química

A análise química dos elementos maiores, por fluorescência de raios-X, foi fornecida pela AdDP. A empresa disponibilizou os dados relativos a uma análise química das lamas realizada em laboratório externo. Os dados disponibilizados são apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Análise química das lamas por fluorescência de raios-X (os valores são apresentados em % em relação à amostra seca).

	Lama Lever	Lama Paiva	Lama Ferreira	Lama Ferro
SiO₂ (%)	3,84	13,2	22,0	14,7
Al₂O₃ (%)	51,6	5,19	33,7	37,7
P₂O₅ (%)	1,44	0,21	0,60	21,9
TiO₂ (%)	0,02	0,08	0,36	0,17
K₂O (%)	0,09	0,66	1,36	0,68
MgO (%)	0,03	0,69	0,75	0,51
Na₂O (%)	0,04	0,12	0,44	0,24
CaO (%)	1,00	24,9	0,48	0,29
Fe₂O₃ (%)	0,73	24,4	8,71	2,44
PR - 900°C (%)	41,0	30,0	30,9	40,6

A composição química dos resíduos em estudo está relacionada não só com a mineralogia dos resíduos, mas também com o processo de produção de água associado a cada uma das lamas. De uma maneira geral, destacam-se teores significativos de Al₂O₃ nas lamas do Ferro, do Ferreira e de Lever, a que se associa, à utilização de sulfato de alumínio como coagulante. Nas lamas do Ferreira e do Ferro evidenciam-se teores consideráveis de

SiO₂, que podem ser imputados à presença de resíduos de areia utilizada como meio filtrante no processo de produção. A lama de Paiva destaca-se das restantes devidos aos teores consideráveis de CaO e Fe₂O₃. O CaO está associado à presença de carbonato de cálcio que é utilizado no sistema de filtragem e o Fe₂O₃ está associado à influência do coagulante (cloreto férrico), utilizado no processo de produção. Na lama de Paiva, destaca-se ainda um teor significativo de SiO₂. No entanto, a presença deste composto não está associada a nenhuma etapa do processo de produção desta lama. As lamas do Ferreira e do Ferro apresentam uma composição química semelhante, visto que ambas apresentam teores significativos de Al₂O₃ e de SiO₂. No entanto, destaca-se o teor considerável de P₂O₅ existente apenas na lama do Ferro. Todas as lamas apresentam baixos teores de TiO₂, K₂O, MgO e Na₂O e valores relativamente próximos de perda ao rubro (aproximadamente entre 30% a 40%).

Os resultados da análise química por espectrometria de absorção atômica encontram-se na tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Análise química das lamas por espectrometria de absorção atômica (mg/kg).

	Lama Lever	Lama Paiva	Lama Ferreira	Lama Ferro
Cu %RSD = 0,69	23	36	30	35
Pb %RSD = 1,06	3	11	9	7
Zn %RSD = 0,67	10	175	664	298
Mn %RSD = 2,32	47	217	4978	267
Co %RSD = 0,55	< 0,1	1	33	< 0,1
Cr %RSD = 2,12	5	26	9	10
Ni %RSD = 2,18	< 1,0	8	9	< 1,0

Dos elementos analisados, o Zn e o Mn destacam-se por registarem os teores mais elevados, em particular na lama produzida na ETA do Ferreira, que regista valores

consideravelmente elevados para estes dois elementos (664 mg/kg para o Zn e 4978 mg/kg para o Mn). Os teores mais baixos de Zn e Mn ocorrem na lama produzida na ETA de Lever, com 10 mg/kg para o Zn e 47 mg/kg para o Mn. A causa de teores tão elevados é desconhecida e não está relacionada com o processo de produção de água de nenhuma das Estações de Tratamento de Água. Assim, supõem-se que os teores elevados de zinco e manganês estão relacionados ou com o contexto geológico do Vale do Sousa (zona geográfica onde estão inseridas as três estações de tratamento de água onde se registam teores mais elevados – ETA do Ferreira, ETA do Ferro e ETA de Castelo de Paiva) e/ou com factores antrópicos da região. Para averiguar correctamente quais os factores que provocam concentrações elevadas de zinco e manganês nas respectivas lamas de clarificação de água, seria necessário desenvolver novos estudos, não contemplados no trabalho desenvolvido.

3.1.4. Análise mineralógica

A análise mineralógica das quatro lamas em estudo é apresentada sob a forma de difractogramas (Figura 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5). Os dados fornecidos pelos difractogramas foram analisados e interpretados de modo a avaliar os minerais presentes em cada uma das amostras. Posteriormente, procedeu-se a uma semi-quantificação dos minerais identificados, cujos resultados constam na tabela 3.5.

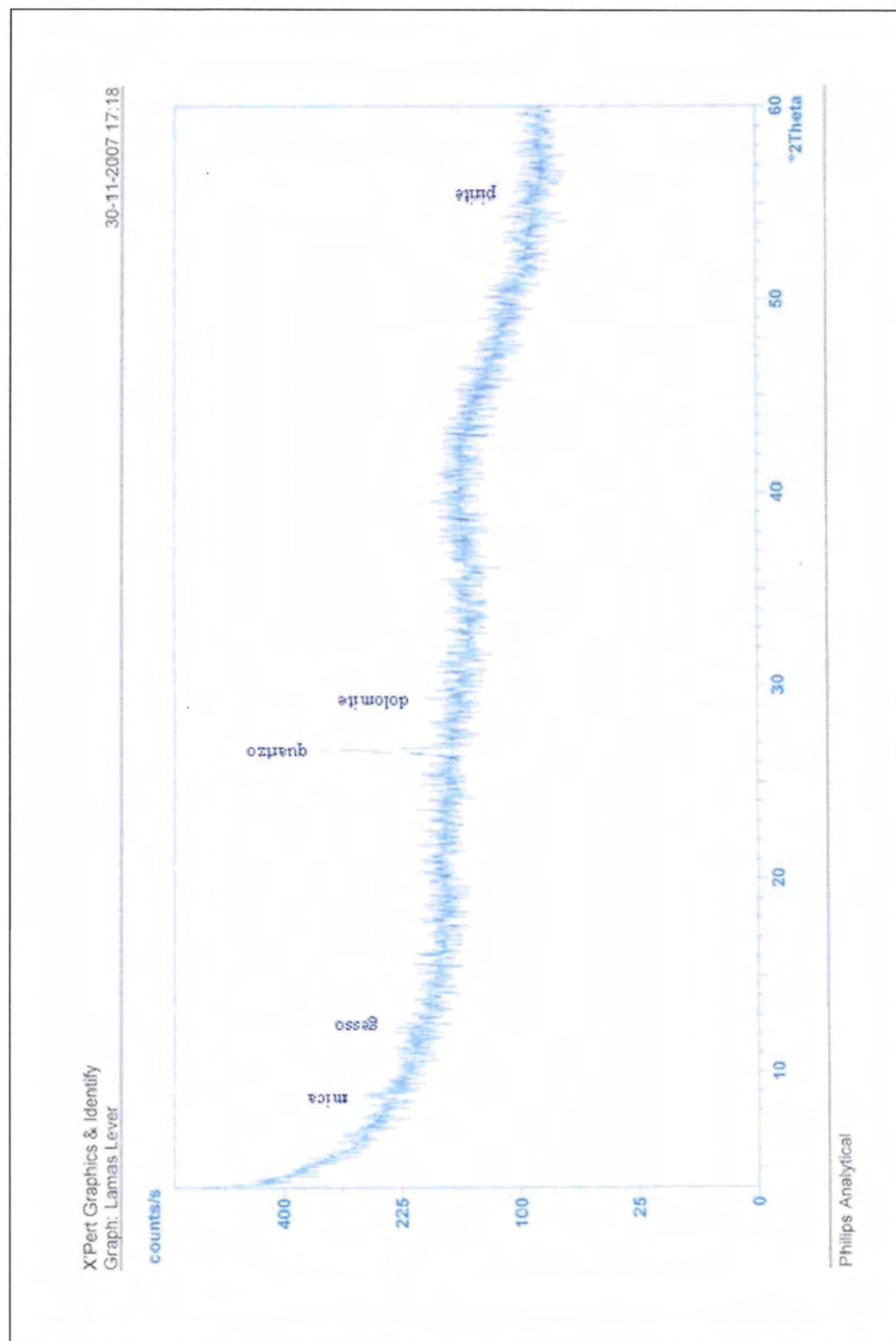


Figura 3.2 – Difractograma referente à lama de Lever.

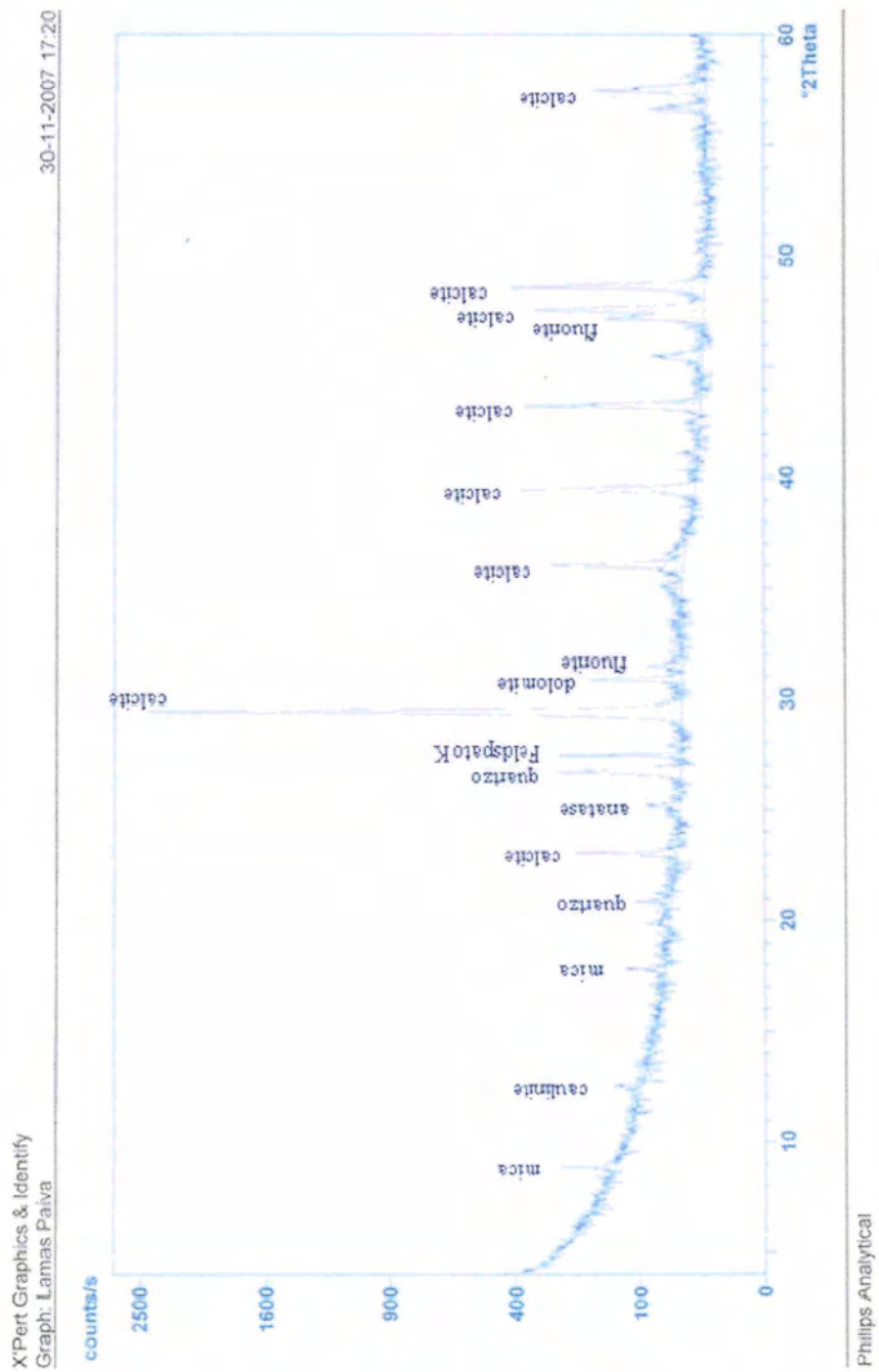


Figura 3.3 – Diffractograma referente à lama de Paiva.

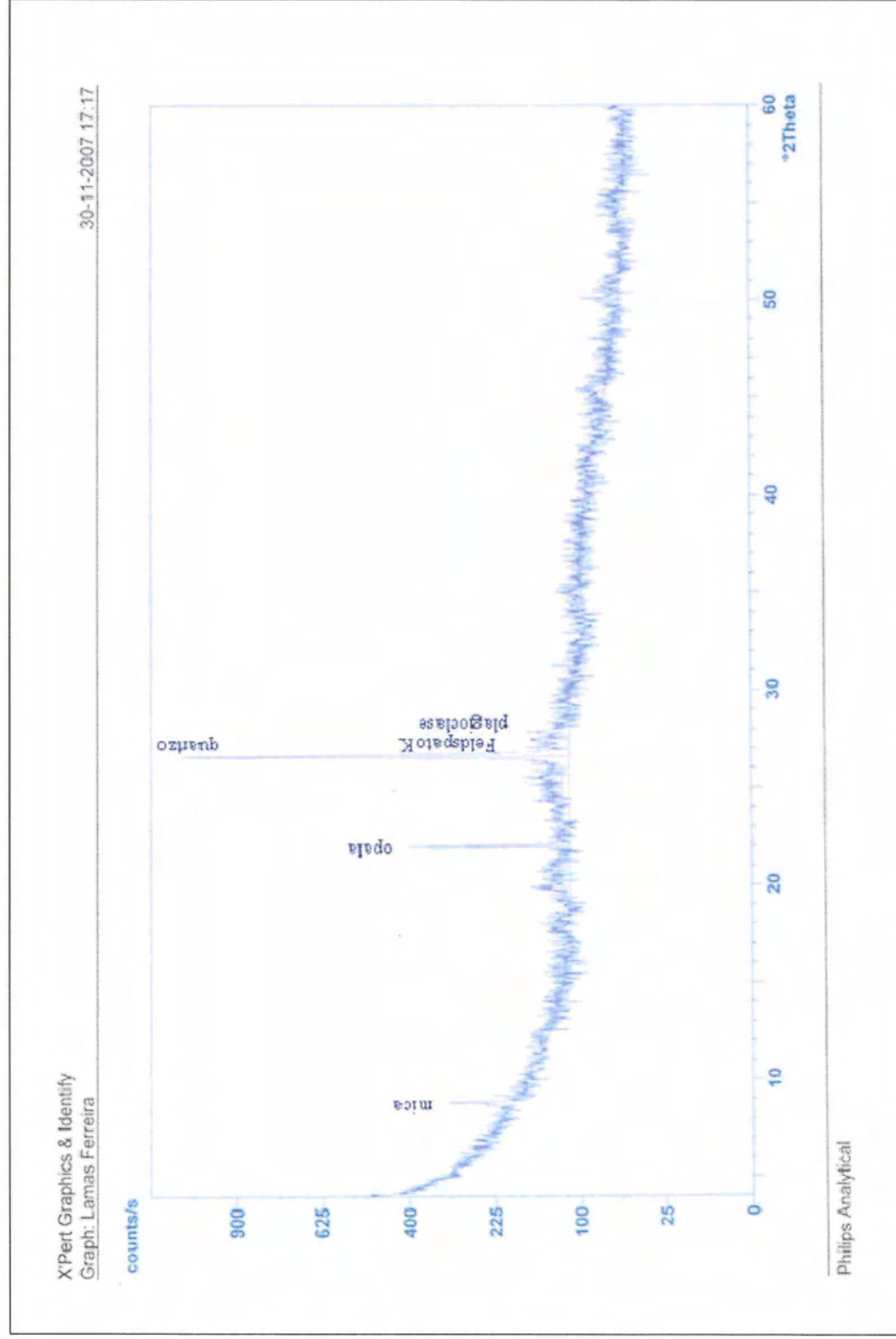


Figura 3.4 – Difratograma referente à lama do Ferreira.

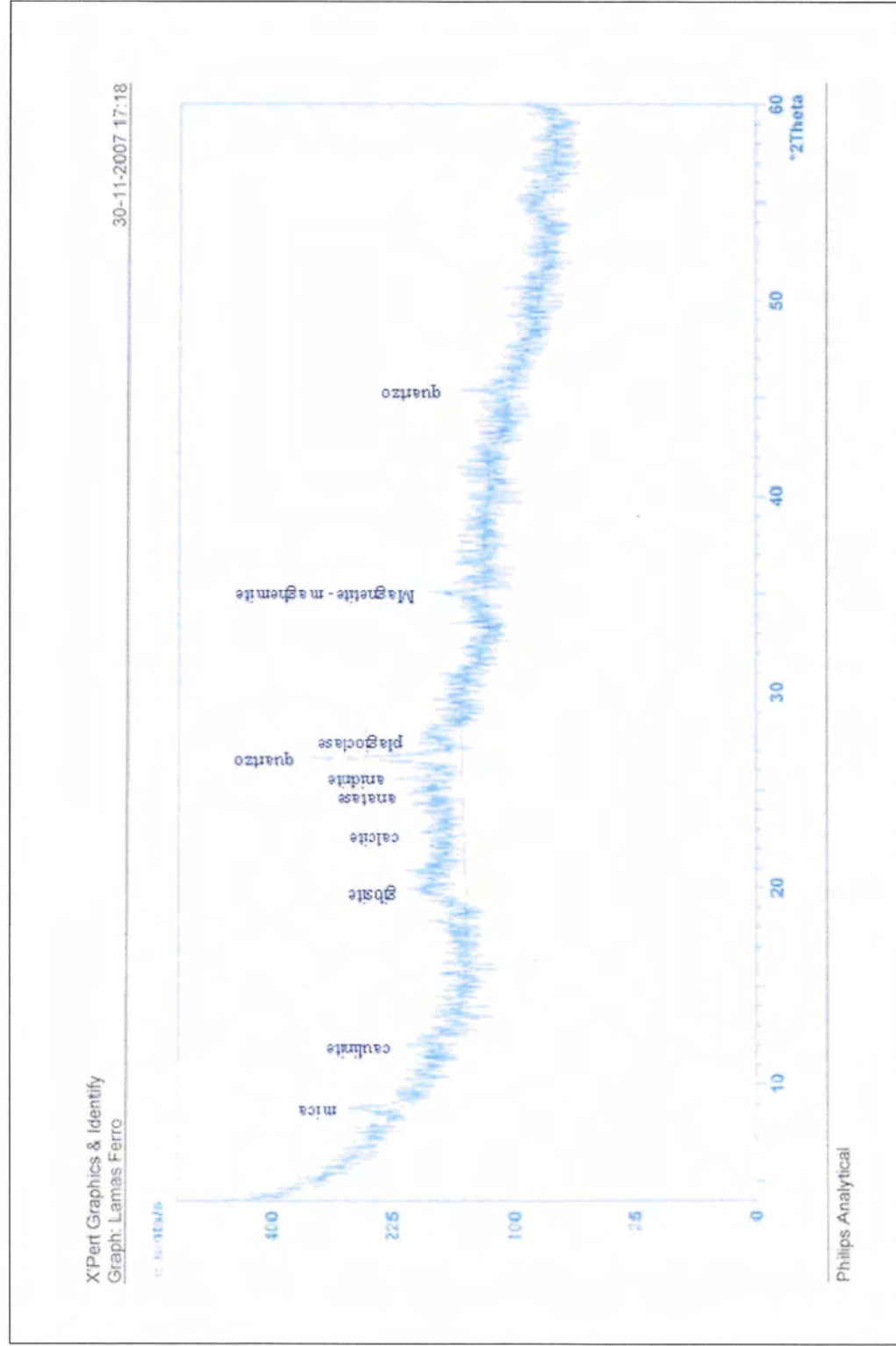


Figura 3.5 – Difratograma referente à lama do Ferro.

Tabela 3.5 – Análise mineralógica das lamas e respectiva quantificação

		Lama Lever	Lama Paiva	Lama Ferreira	Lama Ferro
Mica	$X_2Y_{4-6}Z_8O_{20}(OH,F)_4^*$	28%	6%	16%	15%
Caulinite	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	-	2%	-	4%
Quartzo	SiO_2	62%	7%	45%	23%
Opala	$SiO_2 \cdot nH_2O$	-	-	15%	-
Feld. Potássico (FK)	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	-	7%	9%	-
Plagioclase	$(Na,Ca)Al(Si,Al)SiO_8$	-	-	11%	1%
Gibbsite	$Al(OH)_3$	-	-	-	8%
Anidrite	$CaSO_4$	-	-	-	14%
Anatase	TiO	-	2%	-	8%
Magnetite-maghemite	$Fe_3O_4 - Fe_2O_3$	-	-	-	13%
Gesso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	5%	-	-	-
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	3%	5%	-	-
Pirite	FeS_2	2%	-	-	-
Calcite	$CaCO_3$	-	57%	-	13%
Rodocrosite	$MnCO_3$	-	4%	4%	-
Fluorite	CaF_2	-	11%	-	-

* De acordo com o tipo de mica X, Y e Z podem variar; X pode ser essencialmente K, Na ou Ca; Y pode ser essencialmente Al, Mg ou Fe; Z pode ser essencialmente Si ou Al.

Tal como na composição química, a composição mineralógica dos diferentes resíduos pode estar relacionada com o processo de produção, nomeadamente com o tipo de material utilizado como meio filtrante. De uma maneira geral, todas as lamas são constituídas por minerais de quartzo e micas, mas não revelam a presença de minerais argilosos (Tabela 3.5). Apenas se verifica a presença de caulinite na lama de Paiva e do Ferro, mas em quantidades reduzidas.

A mineralogia da lama de Lever é pouco diversificada, sendo este resíduo composto quase exclusivamente por quartzo e micas. A lama do Ferreira também possui uma quantidade elevada de quartzo, sendo o mineral mais predominante na sua constituição. As micas, a opala, os feldspatos potássicos, a plagioclase e a rodocrosite são

minerais presentes na lama do Ferreira, mas em quantidades menos significativas, sendo, por isso, considerados minerais acessórios. A lama do Ferro, tal como as anteriores, é rica em quartzo e micas, salientando-se ainda a presença significativa de anidrite, calcite e magnetite-maghemite. A lama de Paiva, tal como na análise química, destaca-se das restantes pelos elevados teores de calcite que apresenta. A presença de teores elevados deste mineral na lama de Paiva está associada ao meio filtrante utilizado no processo de produção da respectiva ETA, como já foi referido na discussão dos resultados da análise química desta lama.

Em alguns casos verifica-se a presença de alguns minerais em quantidades muito diminutas (cerca de 1 a 2%). Nestes casos, salienta-se que os picos característicos destes minerais nos difractogramas estão muito próximos do fundo ou muito próximos de picos secundários de minerais abundantes, o que pode tornar a sua descortização pouco clara.

3.1.5. Plasticidade

3.1.5.1. Plasticidade – argila I

Os limites de consistência das composições formuladas com a argila I e as quatro lamas em estudo, em várias proporções, estão apresentados na tabela 3.6. O comportamento plástico das várias composições pode facilmente ser comparado através dos gráficos das figuras 3.6, 3.7 e 3.8.

De um modo geral, a incorporação de lamas na argila I leva ao aumento dos limites de liquidez e de plasticidade e do índice de plasticidade. Observando os dados referentes à plasticidade das composições formuladas com a argila I e as diferentes lamas em estudo, verifica-se que o aumento do limite de liquidez é mais significativo do que o aumento do limite de plasticidade, o que justifica o aumento registado do índice de plasticidade.

Analisando os gráficos referentes ao limite de liquidez e ao limite de plasticidade da argila I (Figura 3.6 e 3.7, respectivamente) verifica-se que à medida que aumenta o teor de incorporação de lama, aumenta o limite em estudo. No entanto, este aumento não é proporcional, sendo mais significativo no limite de liquidez, do que no limite de plasticidade, como já foi anteriormente referido.

Observando o gráfico referente à variação do índice de plasticidade (Figura 3.8), é possível ainda verificar que a incorporação das lamas de Lever e de Paiva são as que produzem maiores aumentos do índice de plasticidade, contrariando a incorporação das lamas do Ferro e do Ferreira, que conduzem a aumentos de plasticidade mais baixos.

Tabela 3.6 – Valores de plasticidade das composições formuladas com a argila I e as diferentes lamas.

Argila	Lama	Teor de Inc. (%)	LL (%)	LP (%)	IP (%)
Argila I	-	0	51,88	26,29	25,59
Argila I	Lever	3	65,56	33,79	31,77
Argila I	Lever	5	69,06	36,30	32,76
Argila I	Lever	10	78,02	39,47	38,55
Argila I	Paiva	3	67,95	31,08	36,87
Argila I	Paiva	5	71,90	33,46	38,44
Argila I	Paiva	10	73,80	37,75	36,05
Argila I	Ferreira	3	61,34	30,28	31,06
Argila I	Ferreira	5	64,82	34,94	29,88
Argila I	Ferreira	10	69,54	38,81	30,73
Argila I	Ferro	3	61,22	29,62	31,60
Argila I	Ferro	5	66,08	32,73	33,35
Argila I	Ferro	10	70,20	38,95	31,25

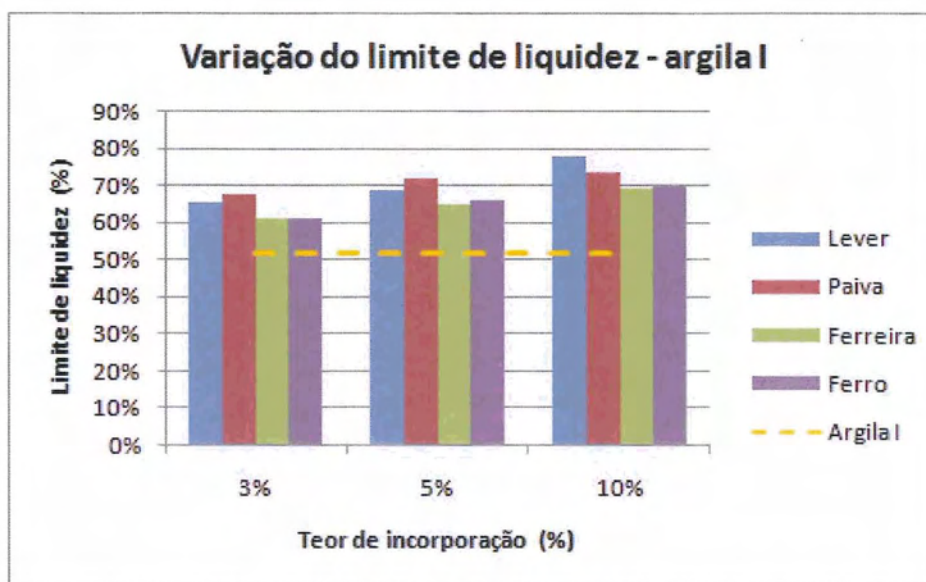


Figura 3.6 – Variação do limite de liquidez das composições formuladas com a argila I (a linha a tracejado representa o valor do limite de liquidez da argila I, sem a incorporação de nenhuma das lamas).

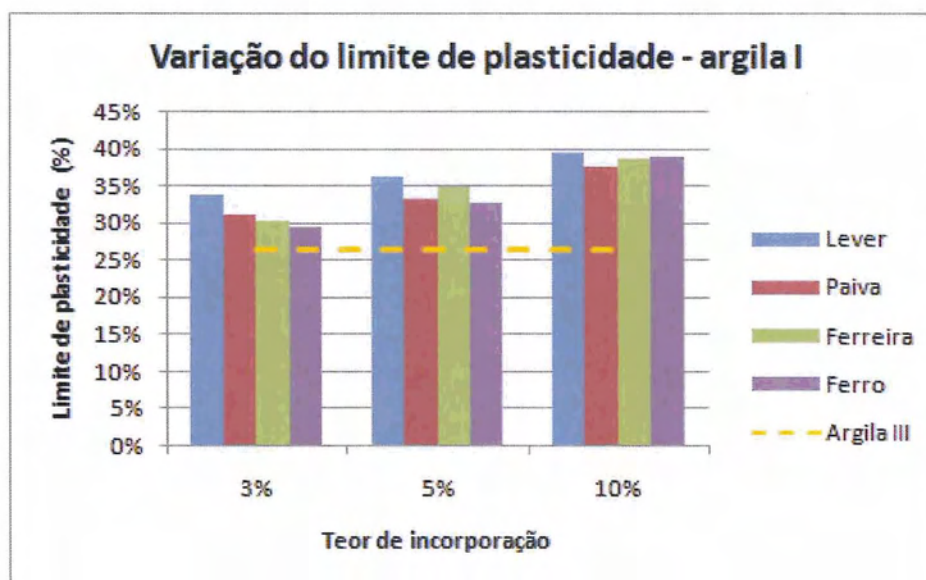


Figura 3.7 – Variação do limite de plasticidade das composições formuladas com a argila I (a linha a tracejado representa o valor do limite de plasticidade da argila I, sem a incorporação de nenhuma das lamas).

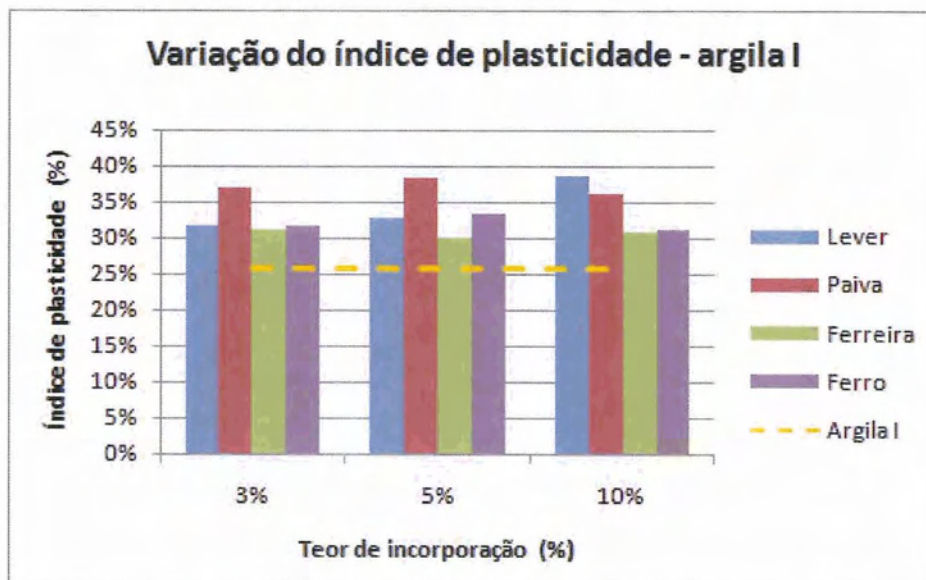


Figura 3.8 – Variação do índice de plasticidade das composições formuladas com a argila I (a linha a tracejado representa o valor do índice de plasticidade da argila I, sem a incorporação de nenhuma das lamas).

3.1.5.2. Plastidade – argila II

Os valores dos limites de consistência das composições formuladas com a argila II e as quatro lamas em estudo, em várias proporções, encontram-se na tabela 3.7. Os gráficos das figuras 3.9, 3.10 e 3.11 permitem a visualização e comparação dos valores de plasticidade das várias composições formuladas.

Globalmente, a incorporação de lamas na argila II leva ao aumento do limite de liquidez, do limite de plasticidade e do índice de plasticidade. Analisando os gráficos referentes à variação do limite de liquidez e do limite de plasticidade para a argila II, quando incorporadas as lamas em estudo (Figuras 3.9 e 3.10, respectivamente), verifica-se uma evolução do comportamento plástico semelhante à argila I, isto é, verifica-se que à medida que se aumenta o teor de incorporação de lamas, aumenta o limite de liquidez e o limite de plasticidade da argila. No entanto, também este aumento não é proporcional, sendo mais significativo o aumento do limite de liquidez do que o aumento do limite de plasticidade.

Com base no gráfico referente à variação do Índice de plasticidade (Figura 3.11) verifica-se que a variação deste parâmetro é menos significativa quando comparada com a variação registada na argila. Neste gráfico, é também possível distinguir evoluções

distintas do comportamento plástico das várias composições formuladas com a argila II e as lamas em estudo, sendo as lamas produzidas nas ETA's do Ferreira e de Castelo de Paiva as que apresentam valores mais altos para o índice de plasticidade.

Tabela 3.7 – Valores de plasticidade das composições formuladas com a argila II e as diferentes lamas.

Argila	Lama	Teor de Inc. (%)	LL (%)	LP (%)	IP (%)
Argila II	-	0	48,58	24,30	24,28
Argila II	Lever	3	59,55	30,27	29,28
Argila II	Lever	5	63,99	34,30	29,69
Argila II	Lever	10	66,50	37,07	29,43
Argila II	Paiva	3	58,27	27,47	30,80
Argila II	Paiva	5	62,12	30,34	31,78
Argila II	Paiva	10	67,80	36,54	31,26
Argila II	Ferreira	3	59,50	28,12	31,38
Argila II	Ferreira	5	64,90	30,72	34,18
Argila II	Ferreira	10	66,60	37,43	29,17
Argila II	Ferro	3	57,68	28,26	29,42
Argila II	Ferro	5	60,70	33,52	27,18
Argila II	Ferro	10	68,00	38,12	29,88

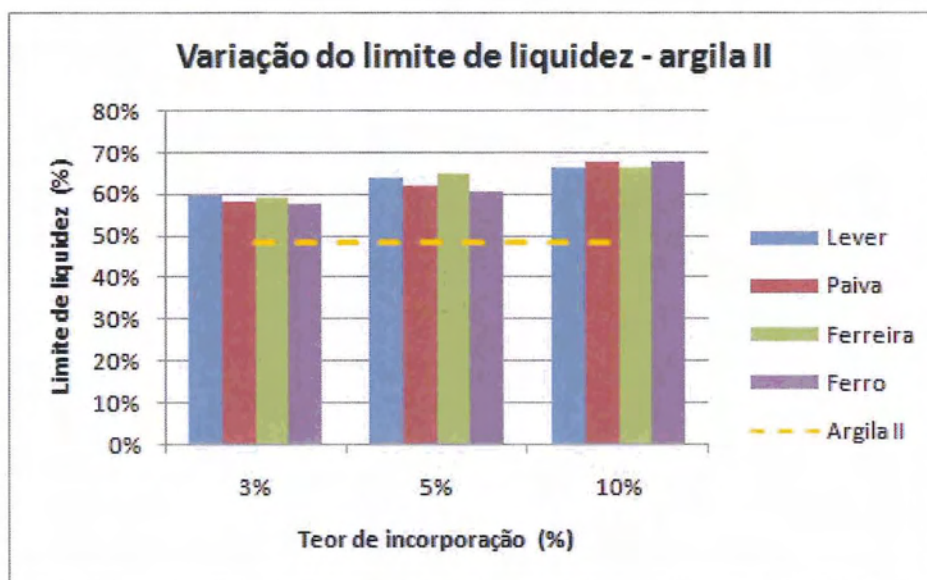


Figura 3.9 – Variação do limite de liquidez das composições formuladas com a argila II (a linha a tracejado representa o valor do limite de liquidez da argila II, sem a incorporação de nenhuma das lamas).

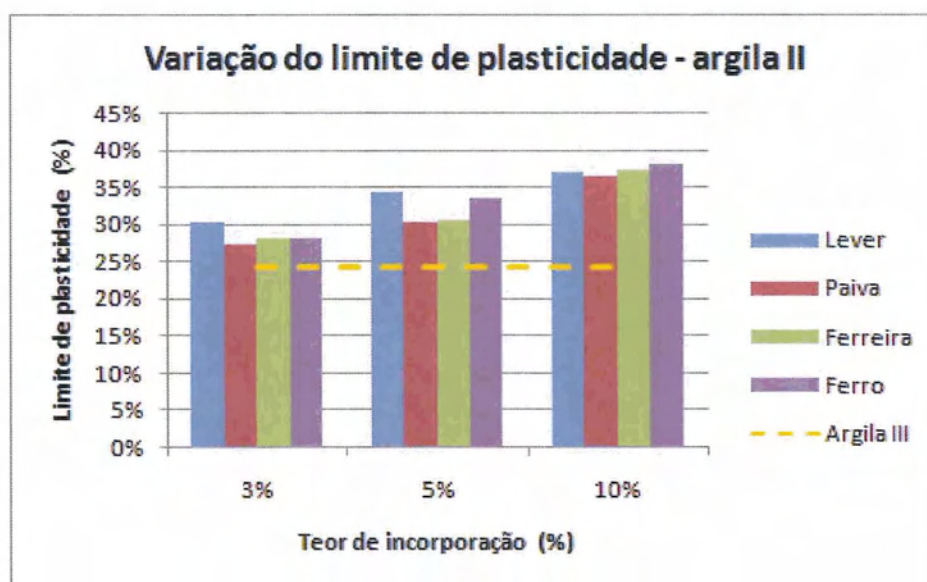


Figura 3.10 – Variação do limite de plasticidade das composições formuladas com a argila II (a linha a tracejado representa o valor do limite de plasticidade da argila II, sem a incorporação de nenhuma das lamas).

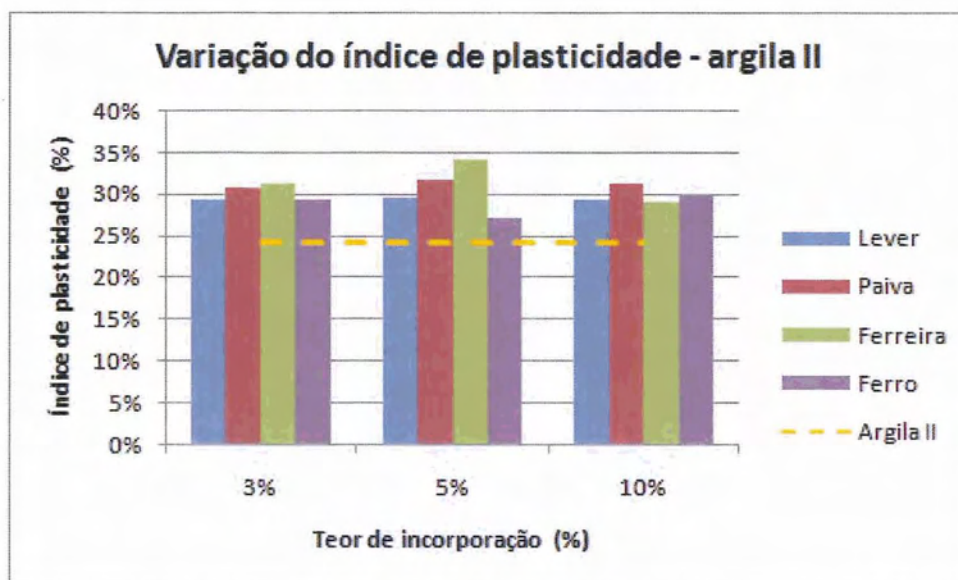


Figura 3.11 – Variação do índice de plasticidade das composições formuladas com a argila II (a linha a tracejado representa o valor do índice de plasticidade da argila II, sem a incorporação de nenhuma das lamas).

3.1.5.3. Plastidade – argila III

Os limites de consistência das composições formuladas com a argila III e as quatro lamas em estudo, em várias proporções, estão apresentados na tabela 3.8. O comportamento plástico das várias composições pode ser facilmente comparado através dos gráficos das figuras 3.12, 3.13 e 3.14.

Tal como nos dois ensaios anteriores, a incorporação de lamas na argila III leva ao aumento do limite de liquidez, do limite de plasticidade e do índice de plasticidade. Os gráficos referentes à variação do limite de liquidez e do limite de plasticidade (Figuras 3.12 e 3.13, respectivamente) indicam que o aumento do teor de incorporação de lamas na argila III induz a um aumento não proporcional dos limites em estudo. Este aumento é também mais expressivo no caso do limite de liquidez do que no limite de plasticidade, à excepção das composições formuladas com a lama de Paiva, em que o aumento registado para os dois limites é baixo e muito semelhante.

Observando o gráfico referente à variação do índice de plasticidade da argila III (Figura 3.14), é possível verificar que a variação do índice de plasticidade é praticamente nula com a incorporação de lama de Paiva. No entanto, verifica-se um aumento

significativo do índice de plasticidade com a adição das restantes lamas, salientando-se as incorporações em 10% de peso das lamas de Lever e do Ferro, pois evidenciam os maiores aumentos do índice de plasticidade. Nesta argila, são as lamas do Ferro e do Ferreira que, quando incorporadas, provocam maiores aumentos do índice de plasticidade.

Tabela 3.8 – Valores de plasticidade das composições formuladas com a argila III e as diferentes lamas.

Argila	Lama	Teor de Inc. (%)	LL (%)	LP (%)	IP (%)
Argila III	-	0	40,23	24,69	15,54
Argila III	Lever	3	49,30	29,93	19,37%
Argila III	Lever	5	53,60	32,67	20,93
Argila III	Lever	10	61,20	37,87	23,33
Argila III	Paiva	3	43,12	27,48	15,64
Argila III	Paiva	5	47,13	30,73	16,40
Argila III	Paiva	10	51,20	35,78	15,42
Argila III	Ferreira	3	52,51	29,83	22,68
Argila III	Ferreira	5	55,88	31,95	23,93
Argila III	Ferreira	10	59,20	37,73	21,47
Argila III	Ferro	3	48,30	27,97	20,33
Argila III	Ferro	5	51,50	30,74	20,76
Argila III	Ferro	10	62,10	36,81	25,29

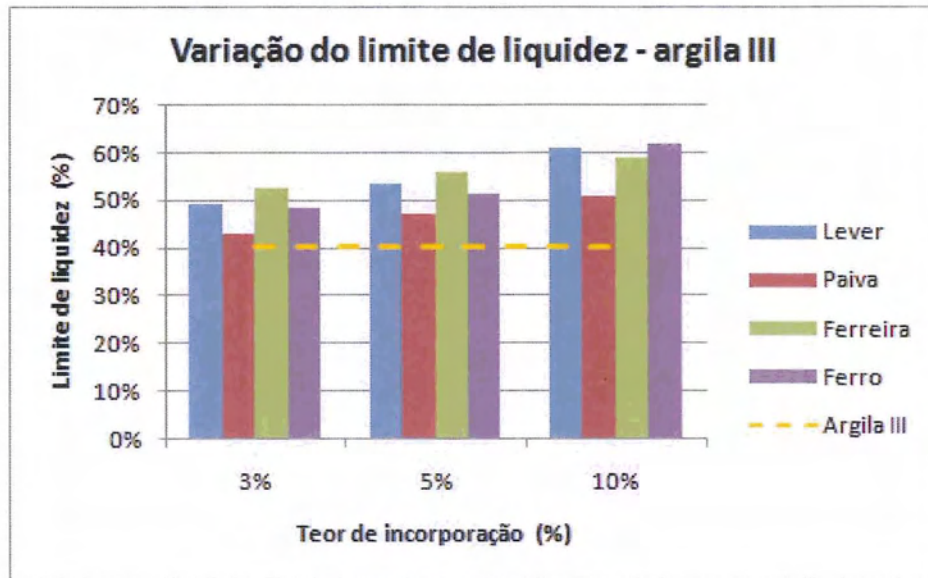


Figura 3.12 – Variação do limite de liquidez das composições formuladas com a argila III (a linha a tracejado representa o valor do limite de liquidez da argila III, sem a incorporação de nenhuma das lamas).

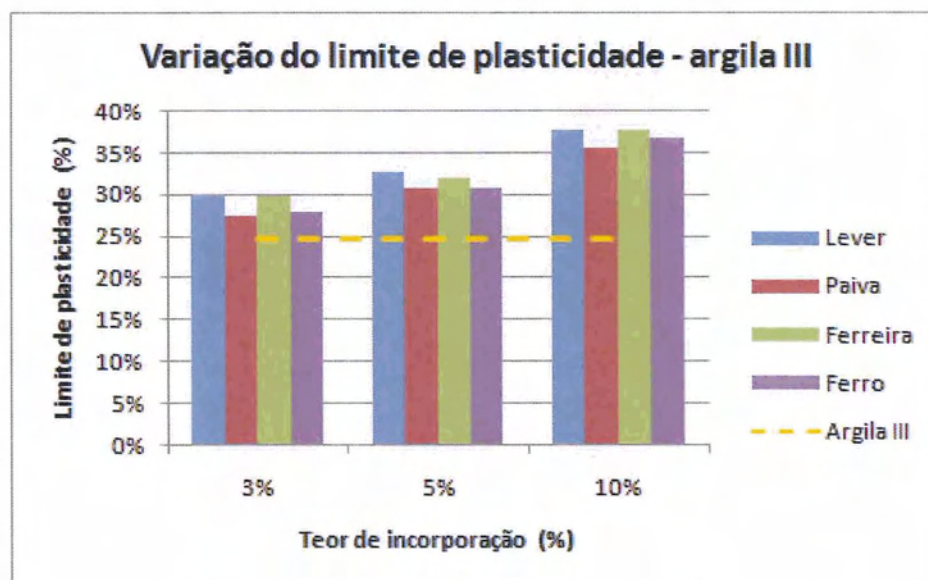


Figura 3.13 – Variação do limite de plasticidade das composições formuladas com a argila III (a linha a tracejado representa o valor do limite de plasticidade da argila III, sem a incorporação de nenhuma das lamas).

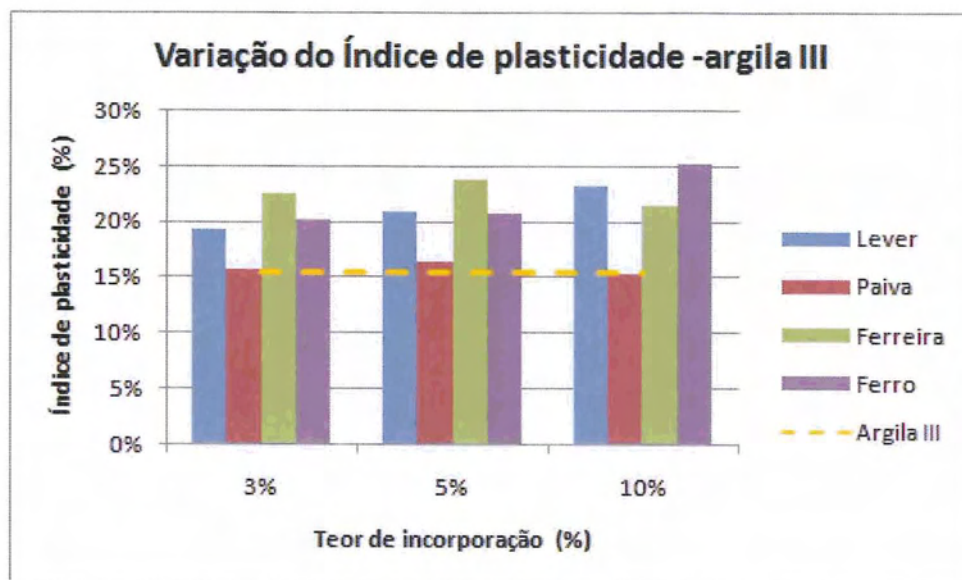


Figura 3.14 – Variação do índice de plasticidade das composições formuladas com a argila III (a linha a tracejado representa o valor do índice de plasticidade da argila III, sem a incorporação de nenhuma das lamas).

3.1.6. ATG e ATD

As análises térmicas diferencial e gravimétrica realizadas na amostra da argila I (Figura 3.15 e 3.16) revelam uma perda de peso total de cerca de 12%. A libertação de água livre traduz-se por uma reacção endotérmica que ocorre entre os 85°C e os 190°C, com uma perda de peso de cerca de 5%. Entre os 420°C e os 590°C, ocorre outra reacção endotérmica, com cerca de 4% de perda de peso, a que corresponde a libertação de água estrutural presente nos minerais que constituem a argila. Entre os 820°C e os 860°C, regista-se uma reacção endotérmica pouco acentuada, associada à decomposição de carbonatos. Por fim, observa-se uma reacção exotérmica, a cerca de 900° C, e sem perda de peso correspondente à cristalização de novas fases.

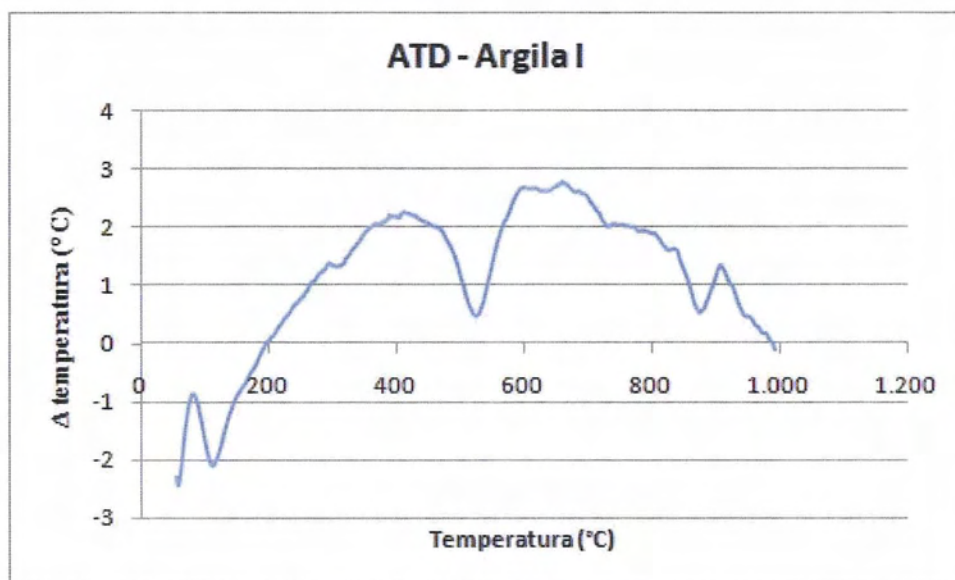


Figura 3.15 – Curva termodiferencial relativa à amostra da argila I

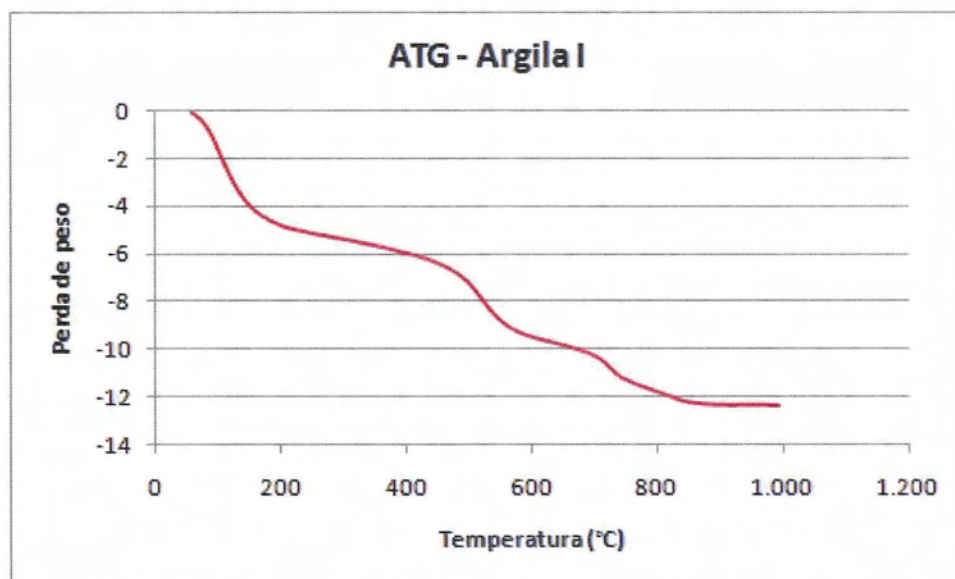


Figura 3.16 – Curva termogravimétrica relativa à amostra da argila I

De um modo geral, a curva termogravimétrica referente à lama de Lever (Figura 3.17) revela uma perda de peso total de cerca de 50%. Comparando as duas curvas térmicas (Figura 3.17 e 3.18), verifica-se que grande parte da perda de massa (cerca de 40%) ocorre entre os 100°C e os 400°C, aproximadamente, estando esta perda associada à eliminação de água livre, hidróxidos e matéria orgânica.

A primeira transformação observada indica uma perda de massa de cerca de 30%, entre os 80°C e os 260°C, correspondendo a uma reacção endotérmica, resultante da libertação de água livre. Aos 340°C, observa-se uma reacção exotérmica, com perda de massa de cerca de 10%, associada à combustão de matéria orgânica presente na lama. Entre os 400°C e os 550°C, verifica-se uma reacção endotérmica muito pouco acentuada, com perda de massa de cerca de 7%, devido à libertação da água estrutural dos minerais argilosos que constituem a lama. A reacção exotérmica que ocorre a cerca de 900°C, traduz uma reacção de cristalização dos mesmos minerais argilosos.

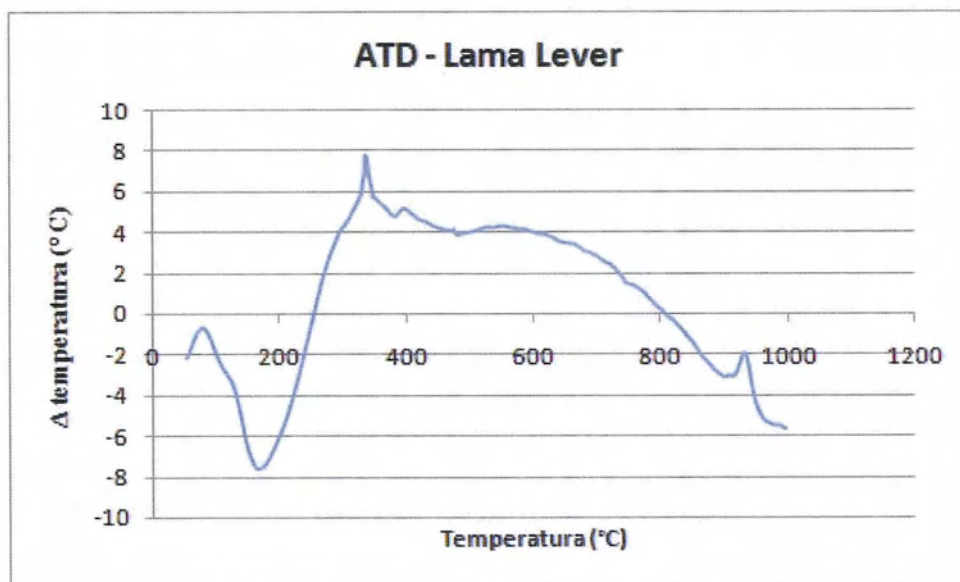


Figura 3.17 – Curva termodiferencial relativa à amostra de lama de Lever.

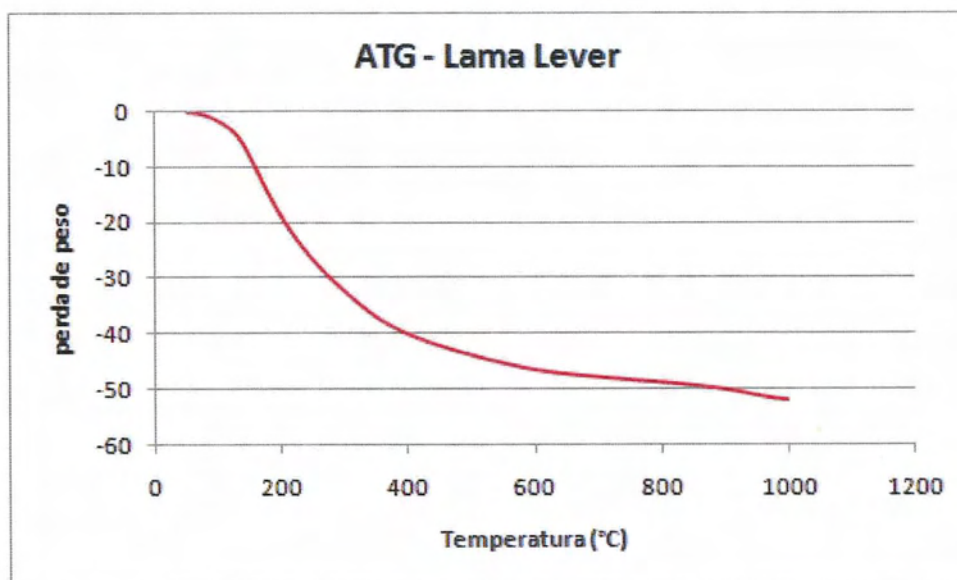


Figura 3.18 – Curva termogravimétrica relativa à amostra de lama de Lever.

Analisando as curvas térmicas referentes à lama de Paiva (Figura 3.19 e 3.20) verifica-se que esta lama sofre uma perda de peso total de 37%. Esta perda de peso verifica-se na curva termogravimétrica e está associada a várias transformações que o material sofre quando submetido a um processo de cozedura. A primeira transformação observada corresponde a uma reacção endotérmica, referente à libertação de água livre, entre os 85°C e os 170°C, com cerca de 5% de perda de peso. Aproximadamente, entre os 230°C e os 380°C verifica-se uma reacção exotérmica, com cerca de 5% de perda de peso, a que corresponde a combustão da matéria orgânica presente na lama. Entre os 400°C e os 800°C observa-se, apenas na curva termogravimétrica, uma ligeira perda de peso, cerca de 3%, associada à libertação de água estrutural dos minerais argilosos presentes. A partir dos 800°C, verifica-se o início de uma forte reacção endotérmica, associada à decomposição de carbonatos, que termina aos 970°C. Associada a esta transformação, está uma acentuada perda de peso, cerca de 25%, o que corrobora a já realizada análise mineralógica, que indica uma forte presença de carbonato de cálcio na lama.

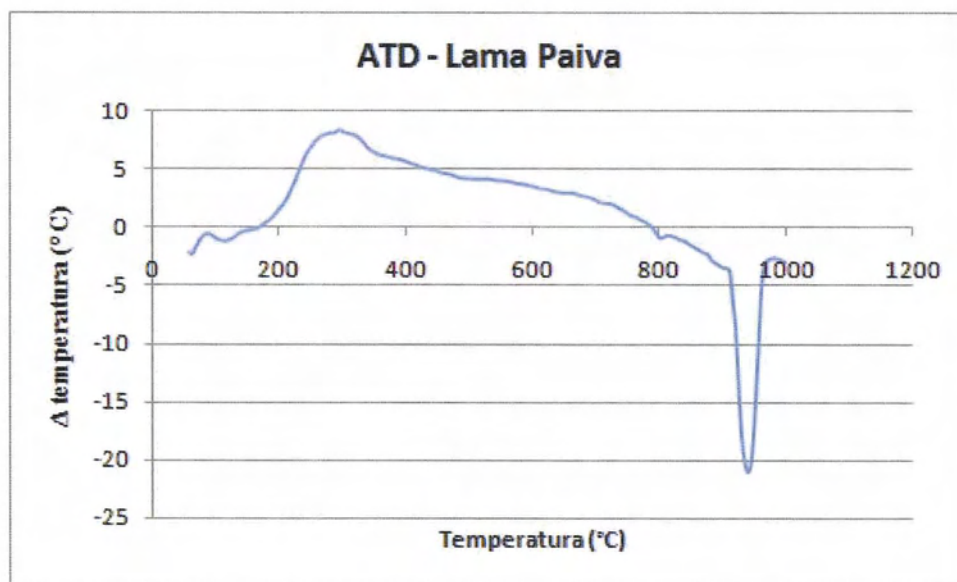


Figura 3.19 – Curva termodiferencial relativa à amostra de lama de Paiva.

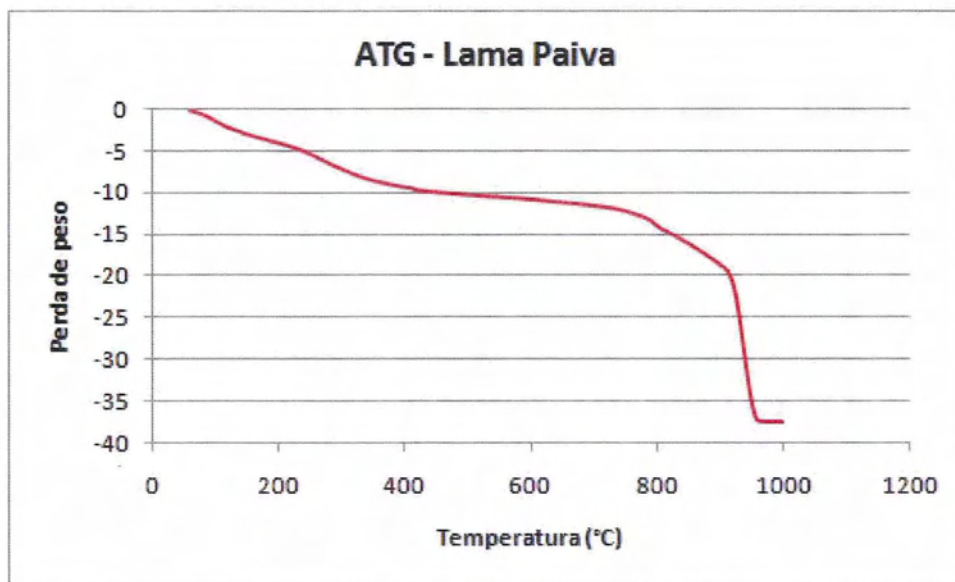


Figura 3.20 – Curva termogravimétrica relativa à amostra de lama de Paiva.

Analizando a curva termogravimétrica da lama do Ferreira (Figura 3.22), verifica-se que a lama, quando submetida a um processo de cozedura, sofre uma perda de peso total de 42%. Comparando com a curva termodiferencial da lama do Ferreira (Figura 3.21), verifica-se que esta perda de peso se deve essencialmente à eliminação de água livre, hidróxidos e matéria orgânica, que ocorre entre os 70°C e os 450°C, aproximadamente.

As informações obtidas das análises térmicas diferencial e gravimétrica da lama Ferreira revelam a ocorrência de uma reacção endotérmica entre os 70°C e os 230°C, com perda de peso de cerca de 20%, a que corresponde a libertação de água livre. A transformação seguinte, traduzida por uma reacção exotérmica, ocorre entre os 250°C e os 430°C, com cerca de 15% de perda de peso, e deve-se à combustão da matéria orgânica presente na lama. Entre os 450°C e os 560°C ocorre a libertação da água estrutural presente nos minerais argilosos que constituem a lama, marcada por uma reacção endotérmica pouco acentuada, com cerca de 5% de perda de peso. Por fim, verifica-se uma ligeira reacção exotérmica aos 870°C, associada à cristalização de minerais argilosos.

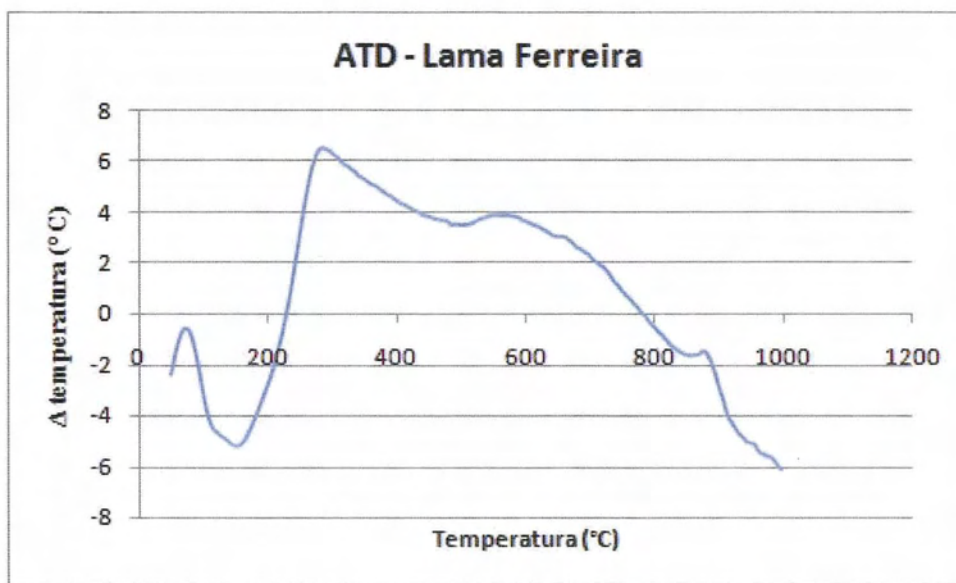


Figura 3.21 – Curva termodiferencial relativa à amostra de lama do Ferreira.

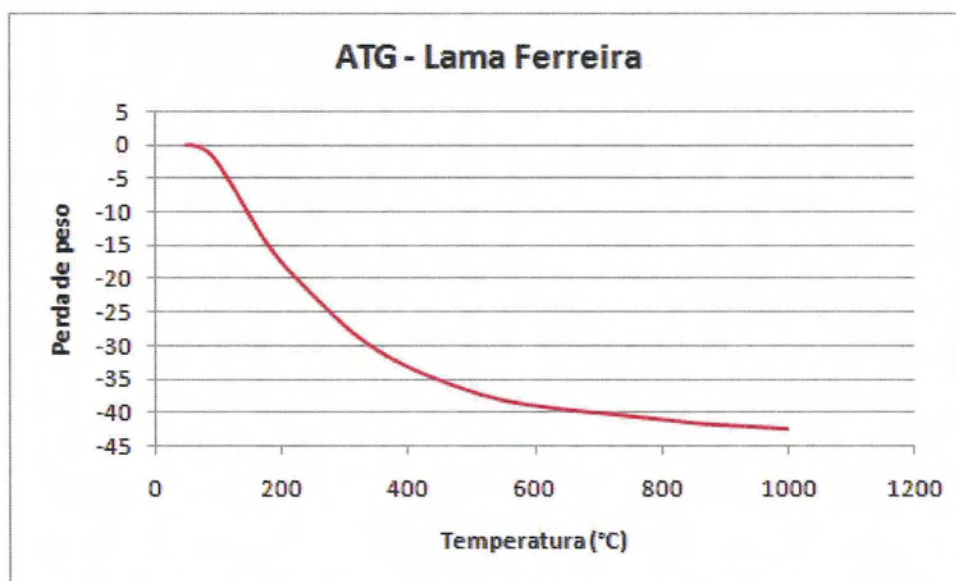


Figura 3.22 – Curva termogravimétrica relativa à amostra de lama do Ferreira.

As análises térmicas realizadas para a lama do Ferro (Figura 3.23 e 3.24) revelam uma perda de peso total de 48% devido, principalmente, à eliminação de água livre, hidróxidos e matéria orgânica, que ocorre entre os 75°C e os 475°C.

Analizando a curva de ATD, observa-se um primeiro pico de cariz endotérmico, entre os 75°C e os 280°C, resultante da libertação da água livre, a que corresponde uma perda de peso de 25%. Entre os 300°C e os 475°C, verifica-se uma perda de peso de cerca

de 15%, resultante da combustão da matéria orgânica presente na lama, traduzindo-se numa reacção exotérmica. A eliminação da água estrutural ocorre entre os 475°C e os 575°C, traduzindo-se numa reacção endotérmica pouco acentuada, com uma perda de peso de cerca de 5%. Aos 975°C observa-se na ATD uma reacção exotérmica, resultante da cristalização de minerais argilosos.

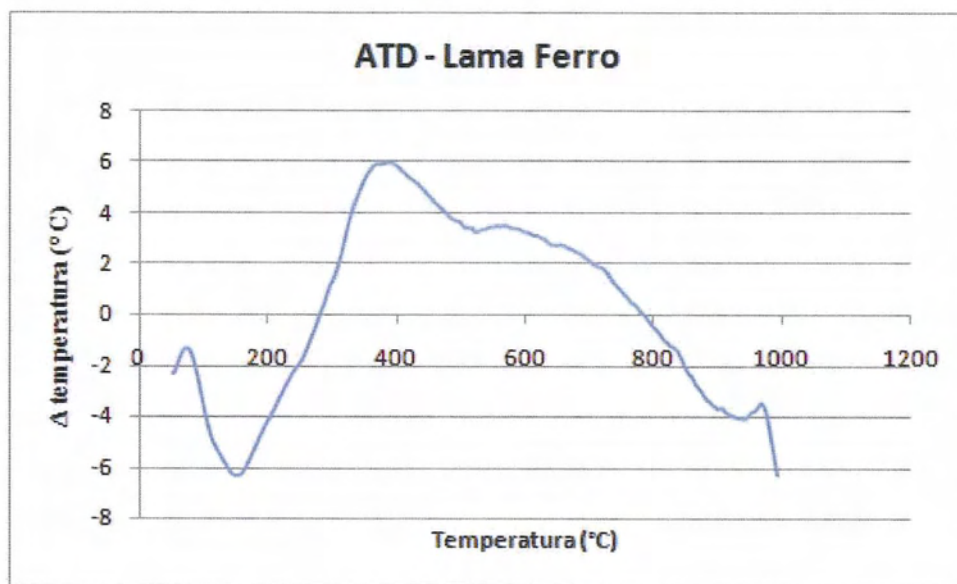


Figura 3.23 – Curva termodiferencial relativa à amostra de lama do Ferro.

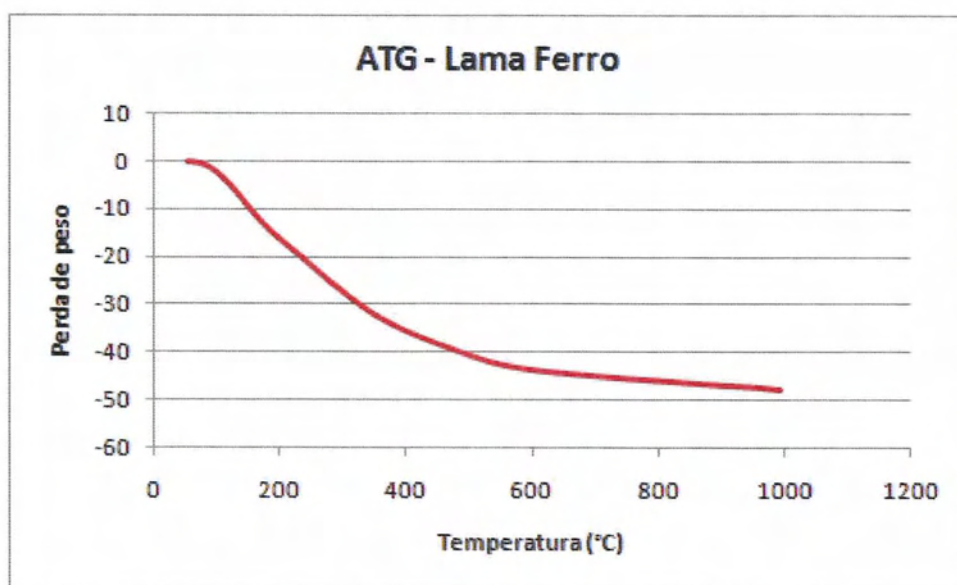


Figura 3.24 – Curva termogravimétrica relativa à amostra de lama do Ferro.

A análise comparativa das curvas térmicas das quatro lamas, permite constatar que as lamas de Lever, Ferreira e Ferro são muito semelhantes, pois apresentam um comportamento muito semelhante quando aquecidas, denotando assim semelhanças composicionais. As curvas térmicas destas lamas apresentam:

- perda de peso total entre os 42% e os 50%, sendo a eliminação de água livre, hidróxidos e matéria orgânica, as reacções que contribuem em grande parte para estas perdas;
- uma reacção endotérmica, resultante da libertação de água livre, entre os 70°C e os 250°C, aproximadamente;
- uma reacção exotérmica, resultante da combustão de matéria orgânica, entre 250°C e os 475°C, aproximadamente;
- uma reacção endotérmica pouco acentuada, resultante da libertação da água estrutural dos minerais que constituem as lama, entre os 400°C e os 575°C, aproximadamente;
- uma reacção exotérmica, resultante da cristalização de minerais argilosos, entre os 850°C e os 975°C.

As semelhanças verificadas entre estas lamas acentuam-se ainda mais entre a lama do Ferro e a lama do Ferreira, já que as temperaturas a que ocorrem as transformações verificadas são muito próximas, tal como as perdas de peso correspondentes.

A lama de Paiva destaca-se das restantes, pela presença de carbonato de cálcio. Na curva termodiferencial da lama de Paiva observam-se, tal como nas restantes lamas, reacções de eliminação de água livre e estrutural e de combustão de matéria orgânica. No entanto, observa-se uma acentuada reacção endotérmica, resultante da decomposição de carbonatos presentes na lama e que contribui de modo determinante para a perda de peso total verificada na análise termogravimétrica.

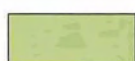
3.1.7. Síntese

De um modo a sintetizar a informação obtida com os ensaios realizados para caracterizar as lamas em estudo, apresentou-se um quadro (Tabela 3.9), onde é possível

observar a viabilidade de incorporação de cada lama nas pastas cerâmicas, face às características avaliadas.

Tabela 3.9 – Estudo de viabilidade da incorporação das lamas em argilas cerâmicas, de acordo com as suas características.

Lamas	Quantidades produzidas	Análise granulométrica	Análise mineralógica	Análise química	Plasticidade
Lever					
Paiva					
Ferreira					
Ferro					



Viável



Medianamente viável



Não viável

Da análise da tabela 3.9, verifica-se que, quanto às quantidades produzidas, apenas a lama de Lever poderá, isoladamente, ser adequada à incorporação das pastas cerâmicas, pois é a única que é produzida em quantidades suficientes para garantir um fornecimento contínuo de lama, evitando oscilações no processo de fabrico cerâmico.

No que diz respeito à análise granulométrica, todas as lamas em estudo poderão ser incorporadas em argilas utilizadas na produção cerâmica de barro vermelho, visto que as dimensões do grão dessas lamas não ultrapassam a classe dimensional das areias.

Do ponto de vista mineralógico e químico, as lamas que possuem cálcio poderão apresentar dificuldades na incorporação. O cálcio é um sal solúvel em água, pelo que, quando presente nas pastas, pode originar o aparecimento de eflorescências nas peças cerâmicas. Neste caso, a lama de Paiva será a única lama cuja incorporação poderá não ser viável. No entanto, serão necessários estudos mais pormenorizados para avaliar o aparecimento de eflorescências, pois a quantidade de lama incorporada poderá não ser suficiente para o seu desenvolvimento significativo.

Como já referido anteriormente, as lamas não têm plasticidade; por isso, apenas se avaliou a influência destas lamas na plasticidade de argilas utilizadas na indústria cerâmica

de barro vermelho. De um modo geral, verificou-se que a plasticidade das argilas em estudo, se mantém aceitável com a incorporação das lamas, sobretudo no caso das lamas de Lever e de Paiva.

Com base nas características das lamas avaliadas, verifica-se que é viável a incorporação da lama de Lever em argilas cerâmicas. As restantes lamas não apresentam grandes entraves à sua incorporação, à excepção das quantidades produzidas. Este problema pode ser facilmente ultrapassado caso se consiga fazer a incorporação conjunta de todas as lamas. Será também necessário ter alguns cuidados com a lama de Paiva, pois a presença de cálcio nesta lama torna-a pouco viável. No entanto, será necessário avaliar se as quantidades incorporadas desencadeiam ou não o aparecimento de eflorescências, como já foi referido.

3.2.Resultados - Ensaios cerâmicos

3.2.1. Plasticidade

Os limites de consistência das composições formuladas estão apresentados na tabela 3.10 e podem ser comparados através do gráfico da figura 3.25. O comportamento plástico destas composições pode ser avaliado através do gráfico da figura 3.26, onde estão projectados os valores do limite de liquidez e do índice de plasticidade.

Tabela 3.10 – Plasticidade das composições em estudo.

Pastas	LL (%)	LP (%)	IP (%)
A	51,88	26,29	25,59
B	65,56	33,79	31,77
C	69,06	36,30	32,76
D	66,70	37,23	29,47

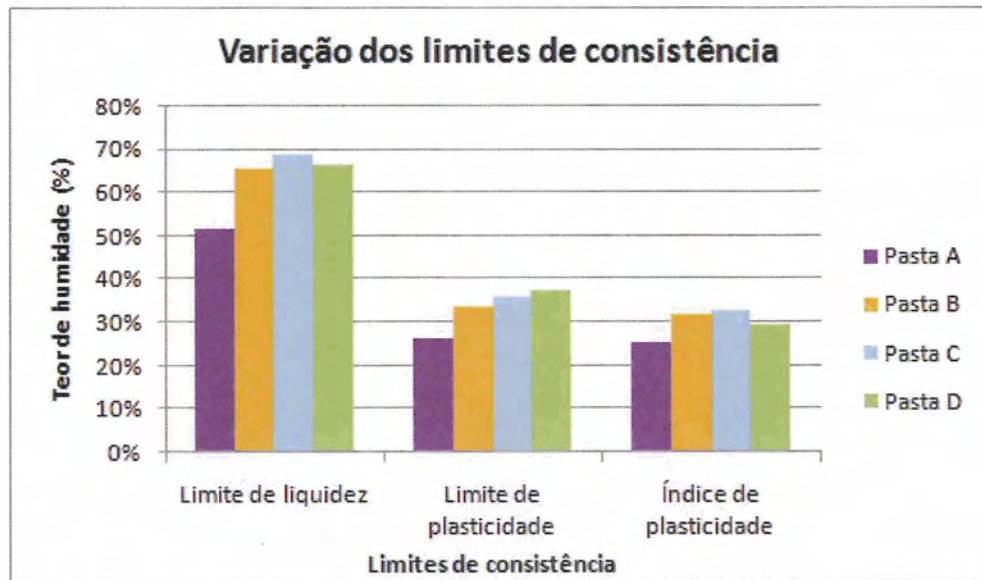


Figura 3.25 – Variação dos limites de consistência das composições em estudo.

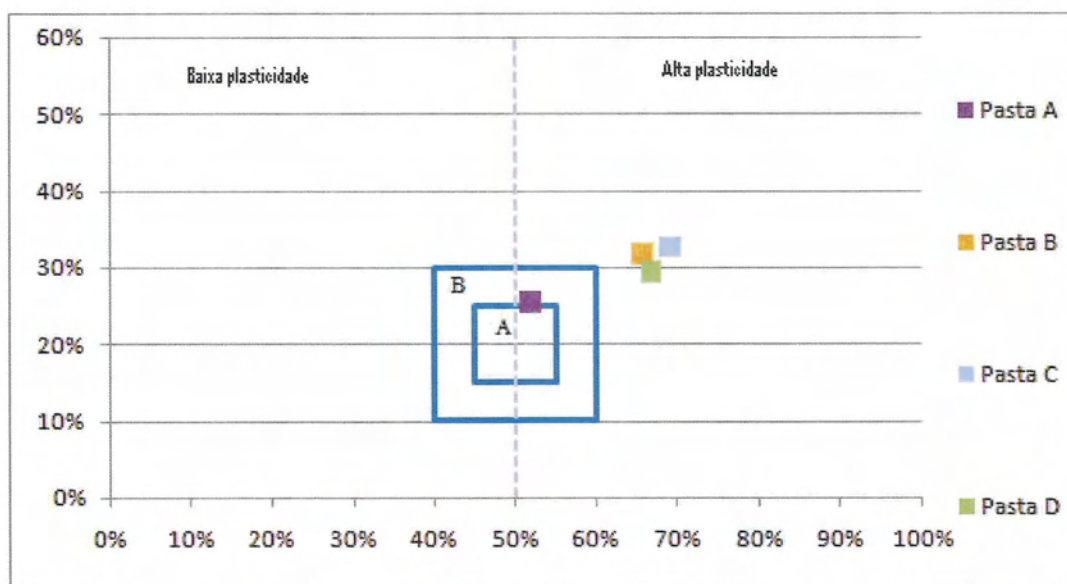


Figura 3.26 – Carta de plasticidade – apetência à extrusão das composições em estudo

(A – ótima; B – adequada)

Analisando os valores obtidos, verifica-se que a incorporação das lamas na argila vermelha (argila I) provoca um aumento significativo do limite de liquidez e um ligeiro aumento do limite de plasticidade, o que conduz também a um ligeiro aumento do índice de plasticidade. No entanto, estas variações não são muito significativas, pois todas as

composições formuladas têm um índice de plasticidade próximo, o que leva a inferir que o comportamento plástico destas composições será idêntico. Na carta de plasticidade (Figura 3.26) observa-se que todas as composições caem no domínio da alta plasticidade, verificando-se ainda uma alteração da apetência das composições como matéria-prima cerâmica, com a incorporação das lamas. No entanto, é importante referir que esta alteração é pouco significativa, pois as composições formuladas com resíduos continuam bastante próximas do campo da boa apetência de uma matéria-prima cerâmica.

3.2.2. Conformação

A humidade de extrusão é um parâmetro essencial em qualquer estudo cerâmico, pois influencia o comportamento reológico da pasta e consequentemente o produto final. Na indústria cerâmica de barro vermelho, assume-se que o teor óptimo de extrusão ronda os 25%.

A tabela 3.11 apresenta os valores relativos ao teor de humidade das pastas extrudidas.

Tabela 3.11 – Humidade de extrusão das pastas em estudo.

Pastas	Humidade de extrusão (%)
A	25,89
B	26,18
C	27,72
D	25,02

A análise da tabela, permite constatar que as pastas foram extrudidas com um teor de humidade a variar entre os 25% e os 26%, à excepção da pasta C, que foi extrudida com um teor de humidade ligeiramente superior. Assim, verifica-se que a humidade de extrusão não é muito afectada pela adição das lamas na pasta, assumindo sempre valores próximos dos valores esperados na indústria cerâmica de barro vermelho.

3.2.3. Retracção verde-seco e seco-cozido

Os dados relativos à retracção linear, determinada nos provetes secos e cozidos a duas temperaturas (850° C e 950° C), estão compilados na tabela 3.12. O gráfico da figura 3.27 estabelece as comparações entre as três retracções analisadas.

Tabela 3.12 – Valores de retracção verde-seco e seco cozido.

Pastas	Retracção (%)		
	verde-seco	seco-cozido (850°)	seco-cozido (950°)
A	7,83 ± 0,16	7,95 ± 0,34	12,45 ± 0,23
B	7,99 ± 0,25	8,51 ± 0,36	11,73 ± 0,54
C	7,96 ± 0,20	7,67 ± 0,18	12,23 ± 0,38
D	7,75 ± 0,18	8,04 ± 0,35	12,39 ± 0,08

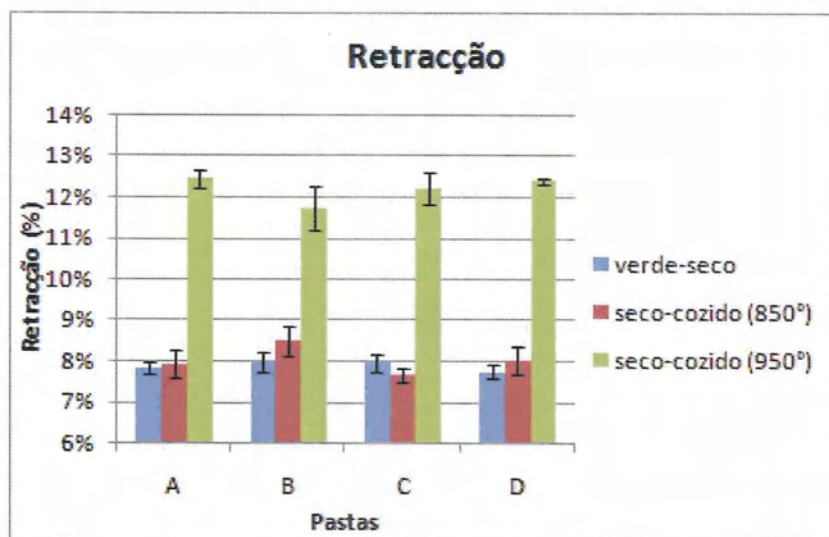


Figura 3.27 – Gráfico comparativo dos valores de retracções verde-seco e seco-cozido das pastas em estudo.

De um modo geral, verifica-se uma ligeira tendência crescente dos valores de retracção linear entre os provetes secos e os provetes cozidos a 850°C e um aumento bastante significativo para os provetes cozidos a 950°C. Verifica-se ainda que a retracção linear observada nos provetes secos apresenta variações pouco significativas entre as várias

composições formuladas, tal como nos provetes cozidos a 850°C e a 950°C. Assim, é possível concluir que, para os casos estudados, a quantidade e o tipo de resíduo incorporado não influencia o comportamento da pasta quando submetida a um processo de secagem e/ou de cozedura.

Ao longo deste ensaio, avaliou-se também a perda de peso para os provetes cozidos a 850°C. Os valores obtidos encontram-se sintetizados na tabela 3.13 e podem ser comparados através do gráfico da figura 3.28.

Tabela 3.13 – Perda de peso verificada nos provetes cozidos a 850° C.

Pasta	Perda de Peso 850° C (%)
A	7,64 ± 0,23
B	8,63 ± 0,13
C	8,41± 0,15
D	9,75 ± 0,16

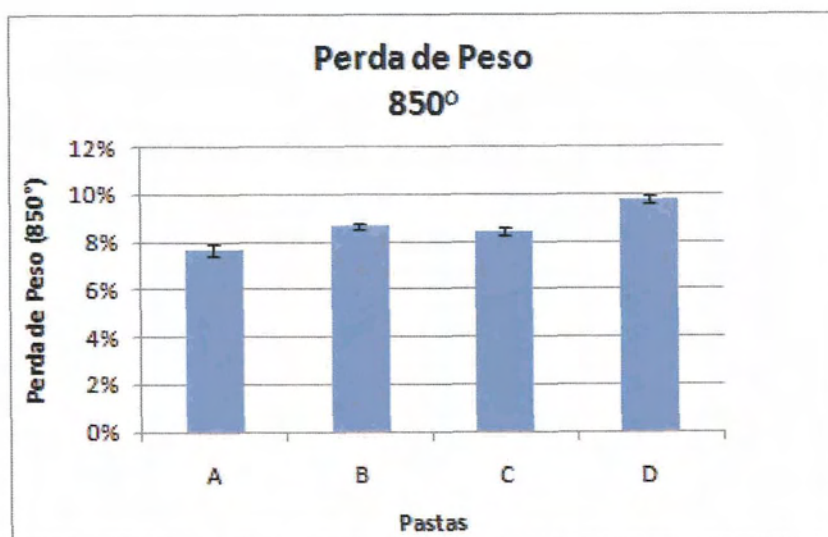


Figura 3.28 – Gráfico comparativo da perda de peso verificada entre os provetes cozidos a 850° C

Quanto à perda de peso, analisada para os provetes cozidos a 850° C, verifica-se uma tendência crescente com a incorporação das lamas. O menor valor verifica-se na pasta A (7,64 %), sem incorporação de resíduos, e o maior valor verifica-se na pasta D (9,75%).

3.2.4. Resistência mecânica à flexão

Os resultados referentes à resistência mecânica à flexão, determinada nos provetes secos e cozidos a duas temperaturas (850° C e 950° C), estão compilados na tabela 3.14. O gráfico da figura 3.29 estabelece a comparação entre a resistência verificada nos vários provetes secos e cozidos.

Tabela 3.14 – Resistência mecânica à flexão após secagem e cozedura.

Pasta	Resistência após secagem (Kgf/cm ²)	Resistência 850 °C (Kgf/cm ²)	Resistência 950 °C (Kgf/cm ²)
A	61,88 ± 14,66	23,93 ± 12,54	386,04 ± 23,80
B	33,14 ± 13,40	110,48 ± 46,1	371,84 ± 29,99
C	59,14 ± 9,04	19,85 ± 3,38	440,99 ± 31,10
D	36,20 ± 8,76	46,18 ± 18,92	369,25 ± 40,51

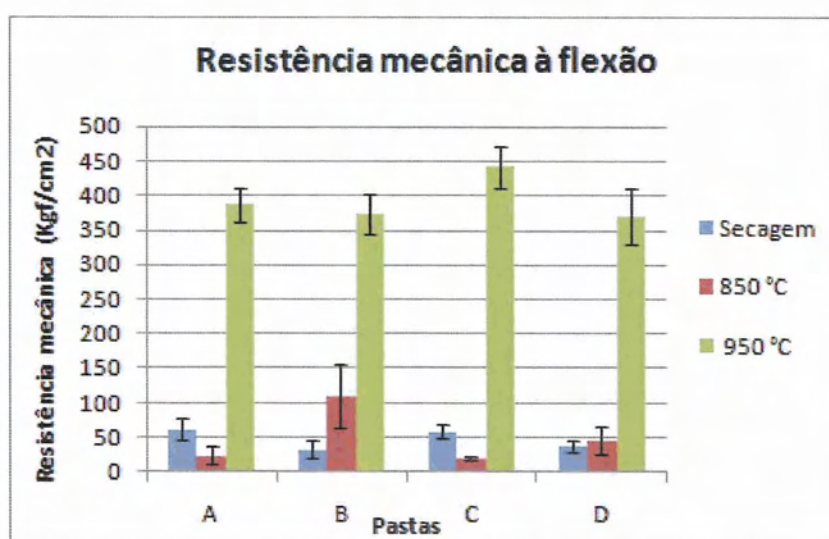


Figura 3.29 – Gráfico comparativo da resistência mecânica à flexão após secagem e cozedura.

Analisando os resultados da tabela 3.14 e do respectivo gráfico (Figura 3.29), referentes à resistência mecânica à flexão, constata-se, de um modo geral, que os valores mais baixos de resistência correspondem aos provetes secos e que os valores mais altos correspondem aos provetes cozidos a 950°C. Assim, verifica-se que a resistência mecânica à flexão apresenta um comportamento crescente com o aumento da temperatura de cozedura.

A resistência mecânica à flexão, após secagem, apresenta um comportamento não linear, com o valor máximo obtido para a pasta A ($61,88 \pm 14,66 \text{ Kgf/cm}^2$) e o mínimo para a pasta B ($33,14 \pm 13,40 \text{ Kgf/cm}^2$).

A resistência mecânica à flexão para os provetes cozidos a 850°C também apresenta um comportamento não linear, com valores muito discrepantes, variando entre os $19,85 \pm 3,38 \text{ Kgf/cm}^2$ para a pasta C e os $110,48 \pm 46,1 \text{ Kgf/cm}^2$ para a pasta B. Comparando estes valores com os valores de resistência mecânica à flexão dos provetes cozidos a 950°C, verifica-se que estes são bastante mais baixos, o que leva a inferir que os minerais presentes nas composições formuladas ainda não atingiram o equilíbrio aos 850°C. O processo de cozedura de uma peça cerâmica, tem como principal função aumentar a resistência da peça, através do aumento de temperatura. Este aumento de temperatura provoca uma série de transformações nos vários minerais, formando-se novas fases mais estáveis. Os tipos de fases minerais que se formam durante a cozedura dependem da temperatura e dos minerais presentes nas peças. Por sua vez, estas novas fases minerais vão influenciar as características finais dos produtos cerâmicos, nomeadamente a resistência mecânica (Coroado, 2000). Assim, verifica-se que os minerais presentes nas composições formuladas não formaram fases mais estáveis à temperatura de cozedura de 850°C.

Para os provetes cozidos a 950°C, não ocorrem variações muito acentuadas entre os valores de resistência mecânica à flexão, sendo o valor máximo o da pasta C ($440,99 \pm 31,10 \text{ Kgf/cm}^2$) e o valor mínimo o da pasta D ($369,25 \pm 40,51 \text{ Kgf/cm}^2$).

3.2.5. Absorção de água

A absorção de água foi determinada apenas para os provetes secos. Os dados respeitantes à absorção de água encontram-se na tabela 3.15. O gráfico da figura 3.30

permite comparar os valores de absorção de água entre os provetes cozidos a 850°C e os provetes cozidos a 950°C.

Tabela 3.15 – Valores de absorção de água após cozedura (valores em %).

Pasta	Absorção de água (%)	
	850° C	950° C
A	14,14 ± 0,40	2,19 ± 0,57
B	12,25 ± 0,56	6,94 ± 1,03
C	16,15 ± 0,15	5,61 ± 1,64
D	15,99 ± 0,64	4,00 ± 0,57

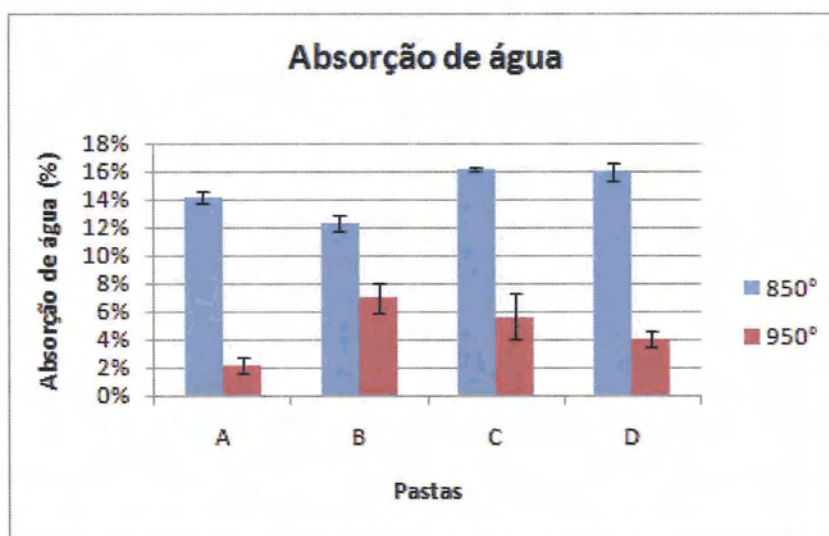


Figura 3.30 – Gráfico comparativo da absorção de água após cozedura.

Da análise dos resultados, conclui-se que a absorção de água diminui com o aumento da temperatura de cozedura em todas as composições formuladas. Ao aumentar a temperatura de cozedura dos provetes, aumenta-se a retracção linear e consequentemente diminui-se a porosidade, traduzindo-se pela diminuição da absorção de água.

Para os provetes cozidos a 850°C, verifica-se que a incorporação de resíduos origina um aumento da absorção de água, à excepção da pasta B, que origina um

decréscimo de absorção. Assim, o valor mais baixo de absorção de água, para os provetes cozidos a 850°C, verifica-se na pasta B ($12,25 \pm 0,56\%$), contrapondo-se ao valor mais alto verificado na pasta C ($16,15 \pm 0,15\%$).

Para os provetes cozidos a 950°C, verifica-se que a incorporação de lamas origina um aumento da absorção de água em todos os provetes analisados. Comparando os valores das pastas B, C e D com a pasta A ($2,19 \pm 0,57\%$), sem incorporação de lamas, verifica-se que o maior aumento ocorre na pasta B ($6,94 \pm 1,03\%$) e o menor aumento ocorre na pasta D ($4,00 \pm 0,57\%$).

3.2.6. Coração negro

Conforme já referido anteriormente, no decorrer da etapa de cozedura podem aparecer alguns defeitos nas peças cerâmicas, nomeadamente o coração negro. Este defeito, bastante comum na indústria cerâmica de barro vermelho, ocorre devido à presença de carbono disseminado na pasta argilosa, resultante da decomposição da matéria orgânica. Este defeito cerâmico requer especial atenção, pois é responsável pela diminuição da resistência mecânica das peças cerâmicas. Neste trabalho, avaliou-se a presença de coração negro em todos os provetes cozidos, quer a 850°C, quer a 950°C. A tabela 3.16 mostra a presença de coração negro nas várias composições, em percentagem, para um total de 6 provetes para cada temperatura de cozedura.

Tabela 3.16 – Percentagem de ocorrência de coração negro nos provetes cozidos.

Pasta	850°C (%)	950°C (%)
A	0	0
B	0	50
C	100	100
D	100	100

Analisando os resultados da tabela, verifica-se a ausência de coração negro na pasta A, que não possui qualquer teor de lama incorporada, nas duas temperaturas de cozedura. A pasta C e a pasta D apresentam coração negro em todos os provetes cozidos, quer a 850°C, quer a 950°C. Os provetes da pasta B cozidos a 850°C não apresentam coração negro, ao contrário dos provetes cozidos a 950°C, onde se verifica a ocorrência de coração negro em metade dos provetes estudados. Assim, verifica-se que a incorporação das lamas na argila em estudo irá ter tendência a originar o coração negro nas peças cerâmicas produzidas com estas composições. No entanto, esta observação não torna inviável a incorporação das lamas, pois existem várias técnicas que podem ser utilizadas para evitar o coração negro.

3.2.7. Teste de estabilidade em emersão

Como já foi também referido, as eflorescências são depósitos cristalinos de sais solúveis em água que se formam nas superfícies de peças cerâmicas. A sua formação é causada pelo contacto de sais solúveis com água, durante tempo suficiente para garantir a dissolução dos respectivos sais. Ao realizar este ensaio expedito, pretendia-se criar as condições essenciais para o desenvolvimento de eflorescências, caso existissem sais solúveis nos materiais em estudo. Assim, após os trinta dias de emersão dos provetes em água, verificou-se que em nenhum dos provetes se tinham desenvolvido eflorescências visíveis a olho nu, independentemente da temperatura de cozedura ou da quantidade de lama incorporada, o que leva a inferir que os materiais em estudo não possuíam quantidades significativas de sais solúveis.

3.2.8. Síntese

Os valores da humidade de extrusão, da retracção verde-seco e da resistência mecânica à flexão avaliada nos provetes secos, constam na tabela 3.17. O gráfico da figura 3.31 compara a humidade de extrusão, a retracção verde-seco e a resistência mecânica à flexão para os provetes submetidos ao processo de secagem.

Tabela 3.17 – Síntese dos resultados obtidos nos ensaios cerâmicos – secagem.

Pasta	Humidade de extrusão (%)	Retracção verde-seco (%)	Resistência (Kgf/cm ²)	Resistência (Mpa)
A	25,89	7,83 ± 0,16	61,88 ± 14,66	6,07 ± 1,44
B	26,18	7,99 ± 0,25	33,14 ± 13,40	4,54 ± 1,31
C	27,72	7,96 ± 0,20	59,14 ± 9,04	5,80 ± 0,89
D	25,02	7,75 ± 0,18	36,20 ± 8,76	3,55 ± 0,86

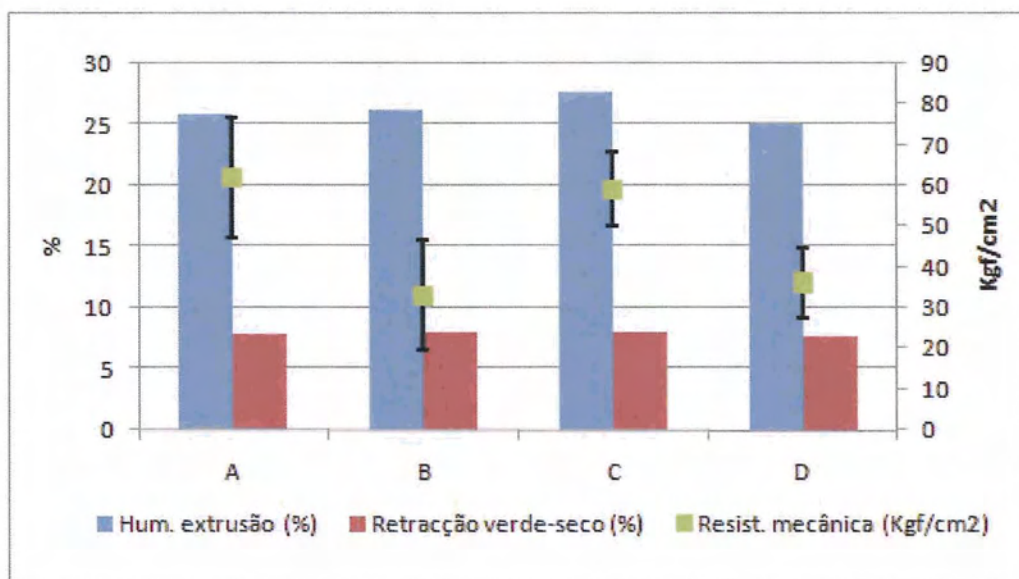


Figura 3.31 – Gráfico comparativo da humidade de extrusão, retracção verde-seco e resistência mecânica à flexão para os provetes secos.

A humidade de extrusão apresenta um comportamento linear com a incorporação da lama de Lever. Verifica-se um ligeiro aumento da humidade de extrusão com o aumento da adição da lama de Lever (B e C). No entanto, na pasta D, verifica-se uma ligeira diminuição da humidade de extrusão, face à amostra padrão (A). Quanto à retracção verde-seco, verifica-se que os valores mantêm-se sensivelmente constantes mesmo com a incorporação de resíduos. A resistência mecânica à flexão após secagem diminui ligeiramente nas pastas B e D e mantém-se sensivelmente constante na pasta C, quando comparadas com a pasta padrão (A).

A tabela 3.18 apresenta os valores referentes às características analisadas dos provetes cozidos a duas temperaturas diferentes. O gráfico da figura 3.32 compara a retracção seco-cozido, a resistência mecânica à flexão e a absorção de água para os provetes cozidos às duas temperaturas definidas (850° C e 950° C).

Tabela 3.18 – Síntese dos resultados obtidos nos ensaios cerâmicos – cozedura.

Pasta	Temp. coz. (°C)	Perda peso (%)	Retracção seco-cozido (%)	Resistência (Kgf/cm ²)	Resistência (Mpa)	Abs. Água (%)
A	850	7,64 ± 0,23	7,95 ± 0,34	23,93 ± 12,54	2,35 ± 1,23	14,14 ± 0,40
	950	-	12,45 ± 0,23	386,04 ± 23,80	37,86 ± 2,33	2,19 ± 0,57
B	850	8,63 ± 0,13	8,51 ± 0,36	110,48 ± 46,10	10,83 ± 4,52	12,25 ± 0,56
	950	-	11,73 ± 0,54	371,84 ± 28,99	36,46 ± 2,84	6,94 ± 1,03
C	850	8,41 ± 0,15	7,67 ± 0,18	19,85 ± 3,38	1,95 ± 0,33	16,15 ± 0,15
	950	-	12,23 ± 0,38	440,99 ± 31,10	43,25 ± 3,05	5,61 ± 1,64
D	850	9,75 ± 0,16	8,04 ± 0,35	46,18 ± 18,92	4,53 ± 1,85	15,99 ± 0,64
	950	-	12,39 ± 0,08	369,25 ± 40,51	36,21 ± 3,97	4,00 ± 0,57

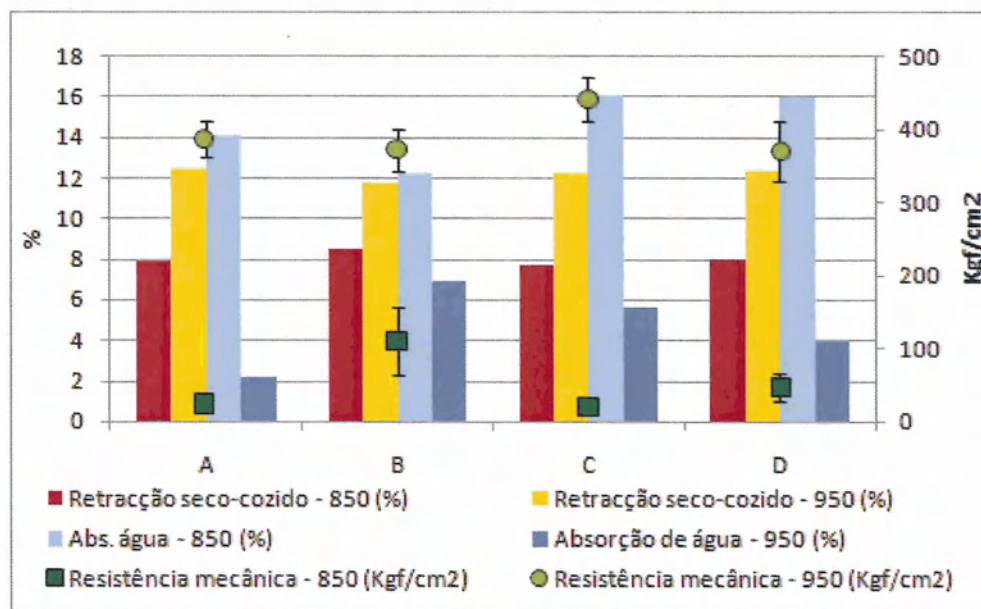


Figura 3.32 – Gráfico comparativo da retracção seco-cozido, absorção de água e resistência mecânica para os provetes cozidos a 850° C e a 950° C.

Comparando os valores obtidos para os provetes cozidos a temperaturas diferentes, verifica-se que aumentando a temperatura de cozedura, aumenta a retracção linear, aumenta a resistência mecânica à flexão e diminui a absorção de água. De um modo geral, esta relação verifica-se em todos os casos analisados, pois o aumento da temperatura de cozedura provoca maiores retracções e, consequentemente, diminui a porosidade dos provetes. Com a diminuição da porosidade, aumenta o estado de agregação entre as partículas e diminui o número de poros existentes nas amostras, o que se traduz no aumento da resistência mecânica à flexão e na diminuição da absorção de água. Assim, verifica-se que os provetes cozidos à temperatura de 950°C apresentam melhor comportamento cerâmico que os provetes cozidos a 850°C, visto que apresentam maior resistência mecânica à flexão e menores níveis de absorção de água.

Nas composições formuladas com resíduos (B, C e D) não se verificam alterações significativas em nenhum dos parâmetros avaliados, quando comparados com a amostra padrão (A). A retracção linear verificada nas duas temperaturas não sofre alterações, mantendo-se sensivelmente constante com a incorporação de resíduos. Quanto à resistência mecânica à flexão, para os provetes cozidos à temperatura de 850°C, verifica-se um ligeiro aumento com a incorporação de resíduos, à excepção da pasta C. No entanto, para os provetes cozidos a 950°C, verifica-se, na pasta C, um ligeiro aumento da resistência mecânica à flexão, face à amostra padrão (A). Nas restantes composições (B e D), quando cozidas a 950°C, a resistência mecânica à flexão mantém-se sensivelmente constante, quando comparada com a amostra padrão (A). De um modo geral, também se verifica que as composições formuladas com resíduos (B, C e D) originam um ligeiro aumento da absorção de água, face à amostra padrão (A).

4. CONCLUSÕES

As propriedades físicas e químicas das lamas de clarificação de água e o modo como influenciam as propriedades cerâmicas de uma matéria-prima definem a possibilidade de valorização das lamas, pela indústria cerâmica. Em função dos resultados obtidos, nos ensaios realizados para avaliar a viabilidade de incorporação de lamas de clarificação de água em pastas cerâmicas, pode concluir-se que:

- A humidade de extrusão da pasta não é afectada significativamente pela adição das lamas a valorizar;
- A retracção linear na secagem e na cozedura, com a adição das lamas, apresenta variações pouco significativas, não sendo de esperar alterações expressivas no produto final;
- Na resistência mecânica à flexão em seco, verifica-se uma ligeira tendência decrescente com a incorporação das lamas, mas pouco significativa;
- Na resistência mecânica à flexão após a cozedura, verifica-se que apenas a 950°C se alcança bons valores de resistência. Neste caso, verificam-se pequenas oscilações de valores com a incorporação das lamas, com pouca expressão. Na pasta C a variação é positiva, tornando-se benéfica a incorporação das lamas, pois a resistência aumenta;
- A absorção de água apresenta variações quer nos provetes cozidos a 850°C, quer nos provetes cozidos a 950°C. No entanto, para os provetes cozidos a 950°C, os valores são compatíveis com a produção cerâmica;
- No que diz respeito aos defeitos cerâmicos, não se verificou a formação de eflorescências com a adição de lamas à pasta cerâmica, mas verificou-se a formação de coração negro. No entanto, podem ser adoptados processos específicos para eliminar ou reduzir o aparecimento do coração negro.

As propriedades físicas e químicas das lamas de clarificação de água e o modo como influenciam as propriedades cerâmicas de uma matéria-prima, definem a possibilidade de valorização das lamas pela indústria cerâmica. Os ensaios realizados revelam que a incorporação de lamas numa matéria-prima cerâmica provoca variações nos parâmetros cerâmicos analisados. Globalmente, verifica-se que a incorporação das lamas

piora relativamente as propriedades físicas e tecnológicas do material cerâmico. No entanto, é importante salientar que as variações verificadas com a incorporação de resíduos, são toleráveis, sendo nalguns casos benéficas, como é o caso do aumento da resistência mecânica à flexão, na pasta C, cozida a 950°C. Em qualquer dos casos testados a incorporação das lamas é tecnicamente viável, uma vez que os parâmetros avaliados ainda permanecem dentro dos limites aceitáveis para a produção de cerâmica estrutural, em particular, o tijolo. Assim, os resultados mostram que as lamas de clarificação de água podem ser incorporadas em pastas cerâmicas de barro vermelho. Tendo-se como referências a resistência mecânica à flexão e a absorção de água, pode concluir-se que, para a argila usada como matriz, é possível adicionar lamas à escala de produção da empresa, totalizando 5% de incorporação, para temperaturas a partir de 950°C.

Para as lamas de clarificação de água serem valorizadas pela indústria cerâmica de barro vermelho, será necessário ter em conta três aspectos: características físicas do produto, qualidade das emissões gasosas e lixivialibilidade do produto. Neste trabalho, apenas se desenvolveu as características físicas do produto, averiguando tecnicamente a viabilidade de valorização das lamas pela indústria cerâmica. Assim, para assegurar a possibilidade de valorização das lamas, seria ainda conveniente avaliar a influência das lamas nas emissões gasosas durante a fase de queima e avaliar a lixivialibilidade de produto final. No entanto, devido à actual experiência com as lamas de Lever, pode-se supor que os resultados de tal avaliação não serão negativos.

BIBLIOGRAFIA

- ANTAS, A., BAU, J., CATARINO, L. *Gestão de lamas de ETA e ETAR*. Reciclamas.
- ANTAS, A., CARVALHO, M. *Implicações do cumprimento das directivas comunitárias na gestão de lamas de ETA e ETAR*. Seminário Aplicação em Portugal e na União Europeia das directivas incidentes no ciclo urbano da água (Setembro de 2005).
- ANTAS, A., CATARINO, L., CARVALHO, M. *Soluções de Gestão de lamas de ETAs e ETARs*. Reciclamas.
- ARAÚJO, A. *Notas técnicas para a construção em tijolo*. Lisboa: Instituto Superior Técnico, 2001.
- BAPTISTA, J. & LUCAS, D. *Introdução à ciência e tecnologia dos materiais cerâmicos*. Aveiro: Universidade de Aveiro.
- BARSOUM, M. *Fundamentals of ceramics*. McGraw-Hill International Editions, p. 331-390, Singapore (1997).
- BOAVENTURA, R., et al. *Estudo de alternativas de gestão de lamas provenientes da ETA de Lever*. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Julho de 2004.
- CASTRO, A.G., COVAS, J.A. e DIOGO, A.C. *Reologia e suas aplicações industriais*. Lisboa: Instituto Piaget, 2001. ISBN: 972-771-282-3. p. 311-340.
- CASTRO, F., VILARINHO, C., SOARES, D. *Gestão de resíduos industriais por incorporação em materiais para a construção civil*. Guimarães: Universidade do Minho.
- COROADO, J. *Propriedades cerâmicas das argilas das unidades litoestratigráficas "Argilas de Aveiro" e "Argilas de Tomar"*. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2000. Tese para obtenção de grau de Doutor em Geociências.
- COSTA, M., et al. *Reutilização in situ das lamas residuais de uma industria cerâmica*. Cerâmica Industrial. vol. 7 (5), 44-50 (2002).

- Decreto - Lei nº 178/2006. Diário da República, 1.a série, N.º 171, 5 de Setembro de 2006.
- Decreto - Lei nº 239/97. Diário da República, 1.a série, N.º 208, 9 de Setembro de 1997.
- Decreto - Lei nº 488/85. Diário da República, 1.a série, 25 de Novembro de 1985.
- DIAS, A. B. *Construção em tijolo cerâmico: das exigências normativas do produto à prática de aplicação*. Porto: Seminário sobre paredes de alvenaria, 2002.
- FERRAZ, E. & AMADO, A. *Inertização de finos da Indústria de fundição*. Coimbra: Centro tecnológico da cerâmica e do vidro, 2005. Relatório N.º 3.2.2.5351-1/05.
- FERRAZ, E. *Caulinos de Alvarães: Propriedades e aplicações cerâmicas*. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2004. Tese para obtenção de grau de Doutor em Geociências.
- FERREIRA, J.M.F., et al. *Waste recycling in the ceramic industry*. Aveiro: Universidade de Aveiro.
- FONSECA, A. *Tecnologia do processamento cerâmico*. 1ª Edição. Lisboa: Universidade Aberta, 2000. ISBN 972-674-320-6.
- GOMES, C. *Argilas, o que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.
- KLEIN, C. *Mineral Science*. 22ª Edição. Canadá: John Wiley & Sons, Inc, 2002. ISBN 0-471-25177-1.
- LABRINCHA, J., et al. *Reutilização de lamas resultantes do processo de clarificação de água da EPAL em pastas cerâmicas*. Aveiro: Universidade de Aveiro.
- LABRINCHA, J.A., MARIEIRO, S.M., DUARTE, E.A., MARTINS, M.B., NETO, I., FRAGOSO, R. *Reutilização de lamas resultantes do processo de clarificação de água da Epal em pastas cerâmicas*. Actas 9º Encontro Nacional de Saneamento Básico. p.689-701, ed. APESB (Loures 2000).
- MODESTO, C., et al. *Obtenção e caracterização de materiais cerâmicos a partir de resíduos sólidos industriais*. Cerâmica industrial, vol. 8, 14-18 (2003).

- OLIVEIRA, E. M. S., MACHADO, S. Q., HOLANDA, J. N. F. *Caracterização de resíduo (lodo) proveniente de estação de tratamento de águas visando sua utilização em cerâmica vermelha*. Brasil: CCT - LAMAV, Universidade Estadual do Norte Fluminense.
- RAUPP, F. *Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas*. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2006. Tese para obtenção de grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.
- RAUPP, F., HOTZA, D., SEGADAES, A., LABRINCHA, J. *Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products*. *Ceramics International* (2005).
- TEIXEIRA, S. R., SOUZA, S. A., SOUZA, N. R., ALÉSSIO, P., SANTOS, G. T. A. *Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural*. Brasil: Universidade Estadual Paulista.
- VELHO, J. *Mineralogia Industrial, Princípios e Aplicações*. 1ª Edição. Lisboa: Lidel – edições técnicas, Lda., 2005. ISBN 972-757-331-2.
- ZUSSMAN, J., et al. *Minerais Constituintes das Rochas, uma Introdução*. 2ª Edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2000. ISBN 972-31-084-1.